Ueber die quantitative Bestimmung und Trennung von Zink und Nickel.

Georg Weiss.

Ueber die quantitative Bestimmung und Trennung von Zink und Nickel.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

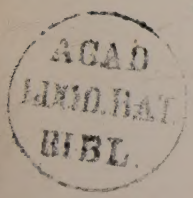
vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Georg Weiss

aus München.

Referent:
Professor Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Professor Dr. Andreas Lipp.



München 1906.

Druck von Max Volk, München, Tal 28.

Vorliegende Untersuchungen wurden ausgeführt im anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Muthmann sage ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank für die bereitwillige Unterstützung, die er mir jederzeit zu teil werden liess.

Einleitung.

Die quantitative Bestimmung des Zinks wird gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden ausgeführt:

1. Gravimetrisch durch Abscheiden mit Alkalikarbonat und Glühen des erhaltenen basischen Zinkkarbonates zu Zinkoxyd, oder durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, bezw. Schwefelammonium und Glühen im Wasserstoffstrom nach Rose.
2. Titrimetrisch entweder nach Galetti mit Ferrocyankalium oder nach Schaffner mit Schwefelnatrium.
3. Elektrolytisch.

Von diesen Methoden sind die massanalytischen die beliebtesten und zwar bevorzugt die Technik des europäischen Kontinents die Schaffnersche Methode, England und Amerika die nach Galetti. Die gewichtsanalytischen Methoden sind üblich in wissenschaftlichen Laboratorien, da sie nach entsprechender Rektifikation gute Resultate geben. Die elektrolytischen Methoden haben noch nicht allgemeine Verbreitung gefunden, wohl wegen der umständlichen Vorbereitungen der Kathoden.

Alle diese Verfahren erfordern die Gegenwart einer reinen Zinklösung; eine Trennung des Zinks von den anderen Metallen hat also voranzugehen. Dasselbe ist der Fall bei der von Euler [1]) vorgeschlagenen Bestimmung als Sulfat.

Thiel [2]) bestimmt das Zink als Sulfid (Zn S); nachdem er es durch Schwefelwasserstoff gefüllt hat, bringt er den Niederschlag auf ein Filter, verascht dieses für sich, gibt

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25. 146—154.
[2]) „ „ „ „ 33. 1—8.

die Asche zur Hauptmenge des Schwefelzinks und glüht, abweichend von Rose, im Schwefelwasserstoffstrom. Das Verbrennen eines Filters umgeht er später gemeinschaftlich mit Kieser [1]), indem er die **reine** Zinklösung in einem Kölbchen mit Schwefelammon fällt und den Inhalt des Kölbchens im Schwefelwasserstoffstrom eintrocknet und glüht. Auch Langmuir [2]) fällt als Sulfid, löst aber dieses in Salpetersäure und glüht zur Bildung von Zinkoxyd; doch scheint er zu übersehen, dass neben Nitrat auch Sulfat entsteht und dass die Bildung von Oxyd aus dem letzteren viel schwieriger zu erreichen ist, wie aus dem Nitrat.

Viele haben es auch als Uebelstand empfunden, dass das gefällte Schwefezink langsam filtrirt, häufig sogar durch das Filter geht. Murmann [3]) hilft sich da auf elegante Weise: Er gibt Sublimatlösung zu und fällt nun mit Schwefelwasserstoff; die gemischten Sulfide von Quecksilber und Zink sind gut zu filtrieren und auszuwaschen, und beim Glühen im Wasserstoffstrom hinterbleibt nur Zinksulfid.

Es ist nun sehr erklärlich, wenn viele Forscher darauf ausgingen, das Zink bei Gegenwart anderer Metalle in einer Form auszuscheiden, die bereits für eine direkte Bestimmung geeignet ist. Eine solche Form scheint die von komplexen Salzen zu sein. So fällt Cohn [4]) das Zink bei Gegenwart von Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium mit Kaliumquecksilberrhodanid und titriert den Ueberschuss des Füllungsmittels mit Silberlösung zurück oder er bringt den Niederschlag zur Wägung.

Lösekann und Meyer [5]) fällen das Zink als Zinkammonphosphat und wägen als Zinkpyrophosphat. Hollard und Bertiaux [6]) machen auch in der Elektrolyse Gebrauch von komplexen Salzen.

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie 34. 198—201.
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. 21. 115—118.
[3]) Monatshefte für Chemie 19. 404—405.
[4]) Zeitschr. für anorg. Chemie 35. 482.
[5]) Chemiker-Zeitung 1886. 729.
[6]) C. r. 168. 1605.

Guyard[1]) trennt das Zink von Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Cobalt und Kupfer durch Ammonsulfocarbonat; wird der Niederschlag auf 110° erhitzt, so soll wägbares Zinksulfid entstehen!

Ueberhaupt ist die Abscheidung des Zinks als Sulfid der Gegenstand häufiger Untersuchungen gewesen. Hampe[2]) füllt aus ameisensaurer Lösung; er erhält einen gut filtrierbaren Niederschlag, der nach dem Trocknen mehlig ist, während der aus essigsaurer Lösung erhaltene hornartig wird.

Bragard[3]) bestätigt diese Erfahrungen.

Treadwell[4]) fällt das Zink aus neutraler oder sehr schwach mineralsaurer Lösung bei Anwesenheit von Alkalisalzen starker Mineralsäuren. Er glaubt jedoch nicht, dass die Fällung deswegen eine vollständige sei, weil durch den Zusatz des Alkalisalzes die Konzentration der Wasserstoffionen herabgedrückt wird, sondern betrachtet die Wirkung des Alkalisalzes lediglich als „aussalzend". Er erwähnt auch nicht die Untersuchungen Schneiders[5]), der ebenfalls das Zink aus neutraler, bezw. schwach schwefelsaurer Lösung fällte und dabei fand, dass bei einem Gehalt von ca. 700 mgr. Zinkoxyd in 0,5 l Flüssigkeit ungefähr 1 mgr. Zinkoxyd in Lösung bleibt. Schneider erhielt so ein auch nach dem Trocknen pulveriges Sulfid, das er nach Rose weiter behandelte. Bragard[6]) beurteilt die Schneidersche Methode günstig, während Nissenson und Kettembeil[7]) sie gar nicht erwähnen in ihrer sonst sehr umfassenden kritischen Besprechung der üblichen Verfahren zur Zinkbestimmung. Hattensaur[8]) erinnert daraufhin an das relativ alte Verfahren von Schneider, und bemerkt, dass er selbst den getrockneten Niederschlag von Zinksulfid durch

---

[1]) Monit scientif. 12. 778.
[2]) Chemikerzeitung 1885. 543.
[3]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hüttten- u. Salinenwesen 46. 100—103.
[4]) Zeitschr. f anorg. Chemie 26. 104.
[5]) Oest. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881. 523.
[6]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 46. 100—103.
[7]) Chemikerzeitung 29. 951—955.
[8]) „ 29. 1037.

Abrösten in das Oxyd überführe. Leider führt er keine Beleganalysen an; auch ist aus seiner Mitteilung nicht zu ersehen, ob ihm bekannt war, dass vor ihm schon Andere die Ueberführung des Sulfids in das Oxyd übten. Talbot[1]) nämlich fällte das Zink aus reinen, neutralisierten Lösungen durch Alkalisulfid, brachte das Zinksulfid auf ein Filter, veraschte dieses für sich, gab die Hauptmenge des getrockneten Zinksulfids nun ebenfalls in den Tiegel und glühte „bei ungehindertem Luftzutritt". Die von ihm angeführten Analysen stellen der Methode ein sehr gutes Zeugnis aus.

Blount[2]) verfährt ganz ähnlich, röstet aber in einem Muffelofen. Er bemerkt ganz richtig, dass im Innern der Muffel keine Feuergase sein dürfen, da sonst Verluste eintreten durch Reduktion des Zinkoxyds und Verflüchtigung von Zink. Uebrigens erwähnt auch Blount nichts von den Untersuchungen Talbots.

Nach diesem Ueberblick erscheint es wünschenswert, einerseits die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff in neutraler und schwach mineralsaurer Lösung systematischer zu untersuchen, als es Schneider getan, andererseits das Abrösten des Zinksulfids zum Oxyd genau nachzuprüfen, da Talbots Publikation in Vergessenheit geriet und weder Blount noch Hattensaur Belegzahlen zu ihren Untersuchungen bringen.

Der erste Teil dieser Abhandlung wird sich also mit dieser Aufgabe befassen.

Das Ausgangsmaterial.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurde Zinkvitriol verwendet ($ZnSO_4 . 7$ aq.), bezogen von der Firma Merck in Darmstadt.

Es waren kleine anscheinend gar nicht verwitterte, vollkommen farblose Krystalle. Eine qualitative Untersuchung ergab weder fremde Metalle noch fremde Säuren.

[1]) Am. Journ. of science (Sill). 1871. [2] L. 244.
[2]) Chemikerzeitung 1893. I. 918.

Nun wurde zur quantitativen Bestimmung übergegangen, und zwar sollte zuerst der Wassergehalt festgestellt werden. Da nach Euler[1]) bei ca. 100° C. nicht genau 6 Mol. Wasser abgegeben werden, entschloss ich mich, alle 7 Mol. zu bestimmen[2]), was ja für diesen Zweck auch mehr geboten scheint. Doch wird sich später ein Teil meiner Untersuchungen auch mit den Eulerschen Versuchen zu beschäftigen haben.

Wie ich hier gleich vorausschicken möchte, wurde jeder Versuch der vorliegenden Abhandlung doppelt angesetzt.

Es wurde also in 2 Berliner Schmelztiegeln je ca. 1 gr des Vitriols abgewogen:

I.	II.
0,9068 gr Substanz	0,9106 gr Substanz.

2 Tage lang wurde der Vitriol im Exsikkator stehen gelassen. Danach wurden die nunmehr trübgewordenen Krystalle sammt Tiegel gewogen, wobei sich folgende Gewichtsabnahmen ergaben:

I.	II.
0, 2420 gr	0,2613 gr

Nach einstündigem Trocknen bei 100° C. betrugen die Gesammtverluste:

bei I.	bei II.
0,3336 gr	0,3346 gr

Die Tiegel wurden nunmehr auf ein sog. Asbestdrahtnetz gestellt und eine Viertelstunde mit mässiger Flamme erhitzt; die Verluste betrugen nunmehr:

I.	II.
0,3962 gr	0,3976 gr

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie 25. 146.

[2]) Die hier zugrunde gelegten Atomgewichtszahlen beziehen sich auf H = 1,00. Die in Betracht kommenden sind:

O = 15,96
S = 31,98
Zn = 64,88
Ni = 58,6

In derselben Weise wurde nochmals eine halbe Stunde erhitzt; die Gewichtsabnahmen stiegen auf:

0,3971 gr bezw. 0,3989 gr.

Nun wurden die Tiegel 10 Minuten lang vorsichtig mit mässig grosser, bewegter Flamme erhitzt. Die Verluste betrugen nunmehr fast genau dasselbe wie vorher:

0,3973 gr und 0,3991 gr.

Als dann eine halbe Stunde lang mit freier Flamme sehr stark erhitzt worden war, schnellten die Verluste empor auf:

0,4028 gr und 0,4097 gr.

Legt man die vorher gefundenen Verluste von 0,3973 gr und 0,3991 gr zu Grunde, so ergeben sich als Wassergehalte des Vitriols:

43,81 %, bezw. 43,83 %,

im Mittel also 43,82 %, während die Theorie verlangt: 43,90 %.

Für die Bestimmung der Schwefelsäure wurden abgewogen:

1,2136 gr und 1,2257 gr Vitriol.

Diese Mengen wurden gelöst in je 100^{cc} Wasser. Zur Lösung wurden dann einige Tropfen 20 prozentiger Salzsäure gegeben. Nun wurde zum Kochen erhitzt und während desselben langsam mit etwas mehr als der berechneten, heissen Chlorbaryumlösung gefällt. Es wurden gefunden:

0,9870 gr $BaSO_4$ und 0,9992 gr $BaSO_4$

Nach der üblichen Rektifikation ergaben sich

0,9856 gr $BaSO_4$ und 0,9975 gr $BaSO_4$,

entsprechend 33,47 % SO_4 bezw. 33,53 gr SO_4 im Vitriol,

im Mittel 33,50 %, während die Theorie

verlangt 33,45 %.

Zur Bestimmung des Zinkgehalts wählte ich die Schaffnersche Methode, die anzuwenden ich früher Jahre lang täglich Gelegenheit hatte.

Hat man es nämlich mit reinen Zinklösungen zu tun, und verfährt man im Uebrigen so, wie es auf den deutschen Hütten üblich ist, so erhält man recht gute Resultate.

Als Indikator diente Polkapapier, zur Titerstellung des Schwefelnatriums wurde reinstes Zink, das nur Spuren von Blei und Eisen enthielt, verwendet.

Abgewogen:	Verbraucht:
0,2576 gr Zink.	25,9cc Na_2S-Lösung.
0,2926 „ „	29,4cc „ „

Demnach entspricht 1cc der Na_2S-Lösung: 0,0995 gr Zink

Nun wurden 4 Portionen Zinkvitriol abgewogen, in je 500cc Wasser gelöst, mit Chlorammonlösung versetzt und und nicht zu sehr ammoniakalisch gemacht.

Andern Tags wurde titriert.

Abgewogen gr Vitriol.	Verbraucht cc Na_2S-Lösung:	Gefunden % Zink:
0,9694	22,1	22,65
1,0040	22,9	22,69
1,1020	25,2	22,75
1,3146	29,9	22,63

Der Durchschnitt aus diesen 4 Bestimmungen ergiebt:

22,68 % Zink

statt 22,65 % „

Demnach enthält der Zinkvitriol:

22,68 % Zn	statt	22,65 %
33,50 % SO_4	„	33,45 %
43,82 % H_2O	„	43,90 %
Sa. 100,00		

Obwohl nun die Differenzen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegen und man also annehmen könnte, der vorliegende Zinkvitriol habe normale Zusammensetzung, so scheint doch, dass die Substanz bereits etwas Kristallwasser verloren hatte. So erklärt sich einerseits der gegen die Theorie zu niedrige Wassergehalt, andererseits die zu hohen Zink- und Schwefelsäurezahlen. Für die vorliegenden Untersuchungen kam es nun nicht darauf an, einen der Formel entsprechenden Zinkvitriol zu benützen, sondern nur einen solchen von bekanntem Gehalt.

Für die weiteren Versuche werde ich also die oben gefundenen Gehalte massgebend sein lassen, umsomehr, als sie gegen die Theorie nur in den zulässigen Fehlergrenzen differieren.

Die Entwässerung von Zinkvitriol.

Euler[1]) behauptet, dass Zinkvitrol bei ca 100—120° C nur ungefähr 6 Mol. Wasser abgebe. Ich versuchte nun, durch rationelle Trockenversuche darüber Klarheit zu gewinnen.

In 2 flachen Wägegläschen sollte die Substanz je 1 Stunde bei Temparaturen von 120° anfangend und um je 10° steigend, getrocknet werden.

Abgewogen wurden: 1,5340 gr und 1,5386 gr.

Nach einstündigem Trocknen bei 120° war die Masse zusammengebacken, doch wurden die Versuche fortgesetzt. Es wurden folgende Gewichtsabnahmen konstatiert.

	I.	II.
120°	0,5662 gr = 36,89 %	0,5678 gr = 36,90 %
130°	0,5680 „ = 37,07 „	0,5692 „ = 36,99 „
140°	0,5696 „ = 37,11 „	0,5701 „ = 37,05 „
150°	0,5722 „ = 37,28 „	0,5740 „ = 37,32 „
160°	0,5750 „ = 37,46 „	0,5760 „ = 37,44 „
170°	0,5765 „ = 37,56 „	0,5786 „ = 37,60 „
180°	0,5784 „ = 37,65 „	0,5798 „ = 37,68 „
190°	0,5788 „ = 37,71 „	0,5816 „ = 37,80 „
200°	0,5814 „ = 37,88 „	0,5824 „ = 37,85 „

Die Theorie verlangt 37,63 %. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist das Gewicht nie konstant geblieben und der theoretische Wert wurde, nachdem er bei ca. 170 - 180° erreicht worden war, glatt überholt schon bei 190°.

Da bei dissem Paralell-Versuch die Substanz zusammengebacken war, wurde beim nächsten Versuchspaar der Zinkvitriol 2 Tage im Exsikkator vorentwässert.

[1]) Zeitschrift für anorgan. Chemie 25. 146.

Abgewogen:

1,1595 gr und 1,5881 gr.

Nach dem Trocknen im Exsikkator war der Gewichtsverlust: 0,3007 gr = 25,94 % und 0,3497 gr = 22,02 %. Das Trocknen begann diesmal bei 100°, wurde aber sonst wie oben ausgeführt. Dauer je eine Stunde.

100°	0,4269 gr = 36,82 %	0,5835 gr = 36,74 %
110°	0,4273 „ = 36,85 „	0,5840 „ = 36,77 „
110°	0,4273 „ = 36,85 „	0,5841 „ = 36,78 „
120°	0,4278 „ = 36,89 „	0,5849 „ = 36,83 „
120—150°	0,4289 „ = 36,99 „	0,5865 „ = 36,93 „

Während der Versuche war diesmal der Inhalt der Wägebläschen vollkommen locker geblieben. Der Versuch wurde nicht bei höheren Temperaturen fortgesetzt; dagegen wurden die Inhalte der beiden Gläschen in Wasser gelöst: Es blieb keine Trübung. In den beiden Lösungen wurde eine Schwefelsäurebestimmung ausgeführt.

Angewandt: 1,1595 gr $ZnSO_4$ 7 aq. u. 1,5881 gr $ZnSO_4$ 7 aq.
bezw. 0,7306 gr $ZnSO_4$ aq. und 1,0016 gr $ZnSO_4$ aq.
Gefunden: 0,9436 gr $BaSO_4$ und 1,2955 gr $BaSO_4$
Daraus: 53,16 % SO_4 „ 53,29 % SO_4
statt 53,63 % SO_4 bezogen auf $ZnSO_4$ aq.
oder 33,49 % SO_4 und 33,61 % SO_4
statt 33,45 % SO_4 bezogen auf $ZnSO_4$ 7 aq.

In letzterem Falle, bezogen auf den Vitriol mit 7 Mol. Wasser stimmt der gefundene Wert mit der Theorie, bezw. er ist nur um ein Weniges höher, entsprechend den bereits oben mitgeteilten Gehalten

Bedeutend grösser sind die Differenzen, wenn man den Gehalt an SO_4 auf $ZnSO_4$ aq. bezieht:

Im Mittel 53,23 % SO_4
statt 53,63 % SO_4

Damit ist eben indirekt bewiesen, dass selbst ganz lockeres Zinksulfat hartnäckig mehr wie ein Molekül Wasser zurückhält bei Temperaturen bis zu 150° C.

Der nun folgende Parallelversuch sollte nun solange fortgesetzt werden, als noch eine Gewichtsabnahme stattfände.

Wie früher betrug die Dauer eines jeden Versuchs 1 Stunde.

Angewandt:

1,2642 gr und 1,5155 gr Zinkvitriol.

Nach 2 tägigen Vortrocknen im Exsikkator betrugen die Gewichtsabnahmen:

0,1920 gr und 0,1868 gr
= 15,19 % „ 12,32 %.

Aus der nun folgenden Tabelle sind einige interessante Einzelheiten ersichtlich.

	I. Gewichtsabnahme:	II. Gewichtsabnahme:
60 °	0,4638 gr = 36,69 %	0,5565 gr = 36,72 %
100 °	0,4648 „ = 36,77 „	0,5575 „ = 36,79 „
110 °	0,4650 „ = 36,78 „	0,5576 „ = 36,80 „
120 °	0,4654 „ = 36,81 „	0,5580 „ = 36,82 „
120 °	0,4656 „ = 36,83 „	0,5580 „ = 36,82 „
130 °	0,4662 „ = 36,88 „	0,5586 „ = 36,86 „
130 °	0,4668 „ = 36,92 „	0,5594 „ = 36,91 „
140 °	0,4672 „ = 36,96 „	0,5600 „ = 36,95 „
140 °	0,4674 „ = 36,97 „	0,5602 „ = 36,96 „
150 °	0,4680 „ = 37,02 „	0,5607 „ = 37,00 „
150 °	0,4685 „ = 37,06 „	0,5609 „ = 37,01 „
160 °	0,4694 „ = 37,13 „	0,5618 „ = 37,07 „
160 °	0,4697 „ = 37,15 „	0,5622 „ = 37,10 „
170 °	0,4716 „ = 37,30 „	0,5636 „ = 37,19 „
170 °	0,4719 „ = 37,33 „	0,5648 „ = 37,27 „
180 °	0,4862 „ = 38,46 „	0,5896 „ = 38,91 „
250 °	0,5524 „ = 43,70 „	0,6622 „ = 43,70 „
250 °	0,5525 „ = 43,71 „	0,6624 „ = 43,72 „
250 °	0,5524 „ = 43,70 „	0,6621 „ = 43,69 „

Aus der Tabelle geht hervor, dass langsam vorgetrocknetes Zinksulfat schon unter 100 ° fast $^6/_7$ des Krystallwassers verliert, ferner dass, wie schon früher festgestellt, bei ca 170 °

der theoretische Wert erreicht und überschritten wird, endlich, dass die Gewichtsabnahme dann sprungweise steigt und bei 250° ihren höchsten Wert erreicht. Dieser Wert nähert sich dem in Kapitel „Ausgangsmaterial" gefundenen bis auf 0,1 %, und zwar bleibt er ebenfalls unter dem theoretischen.

Für die nun folgenden Versuche mit Zinklösung wurde eine Normal-Lösung hergestellt, indem 143,21 gr des Zinkvitriols in Wasser von 15° C gelöst wurden.

Die Lösung wurde in einem nachgeprüften Messkolben auf ein Liter verdünnt. Das spezifische Gewicht der Lösung wurde bei 15° C ermittelt und in 2 übereinstimmenden Versuchen gefunden als 1,0801. Es geschah dies, um sowohl von Temperaturschwankungen, die beim Pipettieren stören, als auch von den unvermeidlichen Fehlern der Pipetten unabhängig zu sein.

Für die genaueren Versuche wurde also einfach ein ungefähres Volumen von 10^{cc} in ein stehendes Wägebläschen abgelassen und das absolute Gewicht dieser Lösung bestimmt, das ja bei 15° C genau dasselbe ist, wie bei Zimmertemperatur. Dividiert man dann dieses absolute Gewicht durch das bei 15° C ermittelte spezifische, so erhält man das Volumen der Flüssigkeit bei 15° C.

Über Zinkoxyd aus Zinksulfat.

Bei seinen Versuchen über das Verhalten des Zinksulfats hatte Euler gefunden, dass dasselbe beim Glühen ziemlich leicht sich in das Oxyd überführen lasse.

Im Folgenden wurden nun die Eulerschen Versuche wiederholt mit je ca 10^{cc} der Normal-Zinklösung.

Ausgewogen: 10,8790 gr und 10,8647 gr
entsprechend: 10,072^{cc} und 10,059^{cc}

In Berliner Porzellantiegeln wurden die beiden Lösungen auf dem Wasserbade, zuletzt auf einer Asbestplatte abge-

dunstet, und zwar No. I ohne Zusatz, No. II mit 4^{cc} konz. Schwefelsäure. Auf dem Asbestdrahtnetz wurde ziemlich stark erhitzt, bis aus No II keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entwichen. Der Tiegelinhalt wog nunmehr:

0,8117 gr bezw. 0,8100 gr

Auf das Normal-Volumen von 10,00^{cc} zurückgebracht ergiebt sich:

0,8059 gr $ZnSO_4$ bezw. 0,8052 gr $ZnSO_4$.

Die Theorie verlangt, unter Zugrundelegung der früher gefundenen Gehalte des Zinkvitriols: 0,8046 gr.

Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Gebläse betrug das Gewicht des Tiegelinhalts:

0,6142 gr bezw. 0,6686 gr.

Nach weiterem viertelstündigen Glühen über dem Gebläse sanken die Gewichte auf:

0,4107 gr bezw. 0,5349 gr.

Nun wurden die Tiegelinhalte mit einem Glasstab zerdrückt und dieser quantitativ mit einem Pinsel gereinigt. Dann wurde nochmals $^1/_4$ Stunde über dem Gebläse erhitzt. Gewicht der Rückstände:

0,4096 gr und 0,4092 gr.

Nach Wiederholung der letzten Prozedur wogen die Tiegelinhalte: 0,4093 gr bezw. 0,4084 gr.

Durch Zurückführung auf das Normalvolumen von 10,00 ^{cc} berechnen sich daraus:

0,4064 gr ZnO und 0,4060 gr ZnO.

Die beiden Rückstände wurden in Salzsäure gelöst und die Lösungen mit Chlorbaryum gefällt.

Gefunden: $BaSO_4$ 0,0009 gr und 0,0007 gr

$= SO_3$ 0,0003 gr und 0,0002 gr

Diesen Zahlen für den SO_3-Gehalt müssen von denen für das rohe Zinkoxyd abgezogen werden; es ergeben sich dann:

0,4090 gr reines ZnO, bezw. 0,4082 gr.

Auf das Normalvolumen gebracht ergeben sich:

0,4061 gr ZnO und 0,4058 gs ZnO.

Die Theorie verlangt 0,4048 gr.

Dieser Paralellversuch wurde wiederholt.

Ausgewogen: 10,7500 gr Lösung bezw. 10,7682 gr
entsprechend: 9,9528 cc und 9,9696 cc.

Beide Lösungen wurden in Porzellan-Tiegeln mit je 1 cc konz. Schwefelsäure zuerst auf dem Wasserbad eingeengt, dann auf dem Asbestdrahtnetz vom Ueberschuss der Schwefelsäure befreit. Das Gewicht des wasserfreien Zinksulfats betrug nun: 0,8046 gr bezw. 0,8050 gr.

Nach vorsichtigem, viertelstündigem Erhitzen auf freier Flamme war das Gewicht:

0,8018 gr, bezw. 0,8035 gr.

Auf das Normalvolumen von 10,00 cc gebracht berechnet sich: 0,8056 gr, bezw. 0,8035 gr.

statt 0,8046 gr.

Die Kryställchen von wasserfreiem Zinksulfat wurden nunmehr mit einem Glasstab zerdrückt und gelockert, dann eine halbe Stunde über dem Gebläse geglüht. Der Rückstand wog:

0,4055 gr bezw. 0,4052 gr.

Die Prozedur wurde wiederholt. Danach waren die Gewichte 0,4040 gr, bezw. 0,4048 gr.

Auf das Normalvolumen berechnen sich daraus:

0,4059 gr und 0,4060 gr.

Auch dieses rohe Zinkoxyd wurde in Salzsäure gelöst zur Bestimmung der Schwefelsäure.

Gefunden: 0,0008 gr $BaSo_4$, bezw. 0,0016 gr,
entsprechend: 0,0003 gr So_3, „ 0,0006 gr So_3

Durch diese Rektifikation des rohen Zinkoxyds verringert sich dessen Gewicht von:

0,4040 gr, bezw. 0,4048 gr
auf 0,4037 gr, „ 0,4042 gr.

Auf das Normalvolumen zurückgebracht ergibt sich:

0,4056 reines ZnO und 0,4054 gr,

statt des theoretischen Wertes:

0,4048 gr.

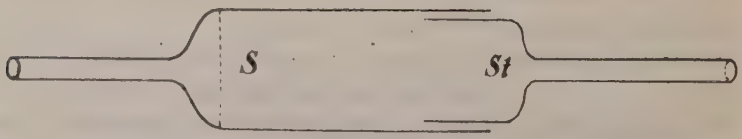
Aus diesen beiden Versuchspaaren ergibt sich, dass das entwässerte Zinksulfat selbst bei längerem, starken Glühen über dem Gebläse Schwefelsäure zurückhält, wenn auch in sehr geringen Mengen. Dagegen erscheint die Wägung des wasserfreien Sulfats, erhalten durch Abrauchen irgend eines sonst reinen, von fremden Metallen freien Zinksalzes mit Schwefelsäure einfach und zuverlässig.

Über Zinksulfid.

Die nächsten Versuche sollten Aufschluss darüber geben, ob gefälltes Schwefelzink auf Temperaturen um 200^{cc} und in einem indifferenten Gasstrom erhitzt, in eine Wägungsform übergeht mit einfacher Zusammensetzung.

Bei höherer Temperatur ist die Methode ja bereits bekannt: Es ist das Verfahren nach Rose.

Für meine Versuche bediente ich mich der gläsernen Filtrierröhrchen, wie sie im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit im Gebrauch sind.



Der Stopfen St muss natürlich sehr dicht aufgeschliffen sein auf den Siebteil S. Der letztere wurde auf eine Saugflasche gesetzt und mit etwas reinstem Asbestbrei beschickt. Dieser Brei war erhalten worden durch Zerfasern von gutem Hornblende-Asbest und darauffolgendes Schneiden auf ca 3—4 $^{m}/_{m}$ Länge. Diese Teilchen wurden nun mit 20 prozentiger Salzsäure gewaschen, darauf mit Wasser von Salzsäure befreit und in soviel Wasser suspendiert, dass ein dünner Brei entstand. Ein Teil des Breies, und zwar der obenauf schwimmende, wurde in einer Stöpselflasche mit noch mehr Wasser geschüttelt, so dass eine Suspension von feinsten Asbestteilchen erhalten wurde („Asbestmilch").

Nachdem das Siebröhrchen mit einigen Kubikzentimetern Asbestbrei beschickt worden war, wurde langsam mit einer Wasserstrahlpumpe angesaugt, so dass sich das Asbestfilter möglichst eben auf dem Siebboden anlegte. Dann wurde stärker gesaugt und gleichzeitig mit einem Glasstab, dessen Boden eben statt halbkugelig war, das Filter gleichmässig festgedrückt. Zum Schluss wurde etwas Asbestmilch aufgegeben, so dass das erste Filter von einem zweiten, noch feineren bedeckt wurde. Nach mehrmaligen Waschen mit Wasser, wobei dieses flott durchlaufen muss, wenn das Filter brauchbar sein soll, wurden die Siebröhrchen bei 120° getrocknet, worauf sie gebrauchsfertig sind.

Schon bei 100° erhalten sie übrigens konstantes Gewicht, wie aus folgender kleiner Tabelle hervorgeht:

Getrocknet bei:	Röhrchen I.	Röhrchen II.
100°	16,4066 gr	16,2640 gr
120°	16,4066 gr	16,2640 gr
140°	16,4066 gr	16,2640 gr.

Für die folgenden Versuche wurden 10 cc der auf 15° C abgekühlten normalen Zinksulfatlösung mit einer geeichten und nachgeprüften Pipette genau abgemessen und auf 150 cc verdünnt. In diese Lösungen wurde $^3/_4$ Stunden lang ein flotterStrom von Schwefelwasserstoff eingeleitet: Das Schwefelzink fiel in pulverartiger Form heraus und hatte sich nach 2 Stunden schön zu Boden gesetzt. Jede der Proben wurde nun auf ein präparirtes und gewogenes Siebröhrchen filtrirt in der Weise, dass zuerst die überstehende klare Flüssigkeit auf das Filter gebracht wurde. Der am Boden liegende Niederschlag wurde dann mit etwas Schwefelwasserstoffwasser aufgeschlämmt; dieser Brei wurde auf einmal auf das Filter gebracht; nachgewaschen wurde mit Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol. Zum Waschen ist natürlich bei dieser Anordnung nur eine sehr geringe Menge Flüssigkeit nötig. Die Filtrate waren spiegelblank, No. 1 gab aber auf Zusatz von Ammoniak u. Schwefelammon nach 12 stündig. Stehen schwache Trübung, während No. 2, ebenso behandelt, völlig klar blieb.

Die Filtrierröhrchen wurden nun bei 100° getrocknet, dann gewogen:

No. I. No. II.

0,5007 gr Inhalt 0,5072 gr.

Nach dem Trocknen bei 120° wog der Inhalt:

bei I. bei II.

0,4989 gr 0,5060 gr

Die Röhrchen wurden nun im Trockenschrank auf 150° C erhitzt, dann wieder gewogen:

I. 0,4969 gr und II. 0,5046 gr.

Nach weiterem Erhitzen auf 160° waren die Gewichte:

I. 0,4951 gr und II. 0,5026 gr

Die Theorie verlangt für ZnS: 0,4848 gr. Also ist ein Sulfid von dieser Formel bei 160° noch nicht zu erhalten; ausserdem war zwischen 150 und 160° das Gewicht nicht konstant geblieben, sodass auch nicht die Entstehung eines Sulfids von anderer, aber konstanter Zusammensetzung angenommen werden kann.

Dieses Versuchspaar war einfach im gewöhnlichen Trockenschrank ausgeführt worden, sodass der Niederschlag an der Luft trocknete.

Das nächste Versuchspaar sollte das Verhalten des Niederschlags im getrockneten Kohlensäurestrom zeigen.

Je 10 cc der normalen Zinklösung von 15° C wurden genau abpipettiert, auf 100 cc verdünnt, und $^3/_4$ Stunden lang mit einem flotten Strom von Schwefelwasserstoff gesättigt; der Sulfidniederschlag war wieder pulverig und setzte sich rasch zu Boden. Er wurde auf ein Filtrierröhrchen gebracht und dieses in einem passend gebauten Trockenschrank, der die beiden Röhrenenden des Filtrierröhrchens heraussehen liess, erhitzt. Gleichzeitig wurde ein langsamer Strom von getrockneter Kohlensäure durch das Filtrierröhrchen geleitet. Zuerst wurde eine halbe Stunde bei 110°, dann eine halbe Stunde bei 200° getrocknet. Dann wurde erkalten gelassen. Bei 70° C wurde der Kohlensäurestrom durch Luft ersetzt, die vorher gut getrocknet worden war.

Das Gewicht des Inhalts betrug:

I. 0,5044 gr und II. 0,5028 gr.

Theorie: 0,4848 gr Zn S

oder: 0,5800 gr Zn (SH) (OH)

oder: 0,6612 gr Zn $(SH)_2$.

Daraus ist ersichtlich, dass das erhaltene Sulfid nicht der einfachen Formel Zn S entsprach, sondern sich wohl mehr der Formel Zn (SH) (OH) näherte.

Ein drittes Versuchspaar sollte im Schwefelwasserstoffstrom ausgeführt werden. Wieder wurden je 10^{cc} der normalen Zinklösung von 15^{0} C genau abpipettiert, auf je 100^{cc} verdünnt und $^{3}/_{4}$ Stunden flott mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die pulverigen Niederschläge wurden wieder auf die Filtrierröhrchen gebracht und zuerst bei 110^{0} eine halbe Stunde im Schwefelwasserstrom getrocknet; hierauf wurde die Temperatur auf 230^{0} gesteigert und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur getrockneter Schwefelwasserstoff durch das Röhrchen geleitet Nun liess ich im Schwefelwasserstoffstrom bis auf 70^{0} abkühlen und ersetzte jetzt den Schwefelwasserstoff durch trockne Luft. Das Gewicht der Niederschläge betrug nun:

0, 4974 gr bezw. 0,4978 gr.

Die Filtrierröhrchen mit diesem Inhalt wurden nochmals auf 200^{0} erhitzt, während getrockneter Wasserstoff hindurchgeleitet wurde. Nach einer halben Stunde wurde im Wasserstoffstrom bis auf 70^{0} abkühlen lassen; bei dieser Temperatur wurde der Wasserstoff wieder durch trockne Luft ersetzt. Nach völligem Erkalten im Exsikkator betrugen die Gewichte:

I. 0,4956 gr bezw. II. 0,4956 gr.

Auch auf diese Weise konnte also die Zahl 0,4848 für die Formel Zn S nicht erreicht werden. Die schöne Uebereinstimmung zwischen I. und II. könnte allerdings verführen, einen Körper von bestimmter Zusammensetzung anzunehmen. Wäre dies der Fall, so hätten die beiden Proben aber bei dem Erhitzen im Wasserstoffstrom nicht um 2 mgr abnehmen

dürfen, da beim Trocknen im Schwefelwasserstrom bereits eine höhere Temperatur angewandt worden war.

Die Anwendung noch höherer Temperaturen würde vor der Bestimmung nach Rose keinen Vorteil voraus haben.

Die nächsten Versuche betreffen das Verhalten des durch Schwefelwasserstoff gefällten Zinksulfids beim Glühen an der Luft.

Schon die vorausgegangenen Versuche haben gezeigt, dass bei längerem Einleiten eines raschen Stromes von Schwefelwasserstoff alles Zink gefällt wird Diese Beobachtung hatte bereits im Jahre 1881 Schneider[1]) gemacht und zur Abscheidung des Zinks benützt. G. Lunge hat diese Trennung auch in seine „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" aufgenommen[2]). Hier erfolgt dann die Bestimmung selbst nach Rose. Hattensaur[3]) weist auf die Schneider'sche Abscheidung des Zinks hin und bemerkt, dass er selbst den Niederschlag in der Muffel abröste; doch bringt er keine Beleganalysen.

Uebrigens hat schon im Jahre 1870 Talbot[4]), wie hier ausdrücklich bemerkt werden muss, Versuche über das Abrösten des Zinksulfids gemacht; dieser führt auch Analysenresultate an, die sehr für die Methode sprechen. Nach ihm war es Blount[5]), der die Idee wieder aufgriff, das Zinksulfid durch Erhitzen an der Luft in das Oxyd überzuführen.

Meine Versuche werden sich also zunächst auf das Abrösten des Zinksulfids erstrecken, hierauf sollen die Grenzbedingungen festgestellt werden, unter denen die Fällung eine vollständige ist, indem der Einfluss der Konzentration der Zinklösung, der der freien Säure, der Temperatur, der Menge des einwirkenden Schwefelwasserstoffs etc. beobachtet werden soll.

---

[1]) Oest. Zeitschrift i. Berg- und Hüttenwesen 1881. 523.

[2]) G. Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden V. Auflage Band 2. 313.

[3]) Chemikerzeitung 1905. 1037.

[4]) Am. Journ. of science [2] L. 241.

[5]) Chemikerzeitung 1893. I. 918.

Die Niederschläge wurden auf Gooch-Tiegel gebracht, die in derselben Weise vorbereitet wurden, wie das früher bei den Filtrierröhrchen der Fall war; nach dem Trocknen wurden dieselben noch auf dem Gebläse geglüht, dann erst nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Auch hier überzeugte ich mich, dass das Asbestfilter nach einmaligen Glühen konstantes Gewicht erreicht hatte; z. B.

Einmal geglüht: 11,9600 gr
zweimal geglüht: 11,9599 gr.

Die mir vorerst allein zu Gebote stehenden Thüringer Porzellantiegel nach Gooch erwiesen sich als wenig tauglich, da sie nach mehrmaligen Glühen barsten oder unter Knistern Teilchen der Glasur abwarfen. Die alsbald bestellten, direkt von der Berliner Porzellan-Manufaktur bezogenen Gooch-Tiegel erwiesen sich als durchaus verlässlich und von grösster Haltbarkeit, trotzdem sie zur Reinigung nach jedem Versuch stundenlang in heisse 20-prozentige Salzsäure gelegt wurden.

Vorversuche.

Es wurden 3 Proben angesetzt. Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung von 15° C wurden genau abpipettiert und auf je 150 cc verdünnt. In diese Lösungen von Zimmertemperatur wurde 1 Stunde lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Niederschläge waren pulverig und setzten sich rasch zu Boden. Nach 2stündigem Stehen wurden die Niederschläge auf sorgfältig vorbereitete, gewogene Gooch-Tiegel gebracht und nur mit kaltem Wasser gewaschen. Dann wurden sie erst eine halbe Stunde bei 105°, dann noch eine halbe Stunde bei 150° getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsikkator betrugen die Gewichte:

I. 0,4997 gr, II. 0,4974 gr und III. 0,5041 gr.

Die Tiegel wurden nun horizontal auf Porzellandreiecke gelegt, sodass der untergestellte Teclu-Brenner nicht den Boden, sondern die Wandung des Tiegels erhitzte. Nach

$^1/_4$stündigem Glühen unter steter Drehung des Tiegels sanken die Gewichte auf:

I. 0,4220 gr, II. 0,4636 gr und III. 0,4481 gr.

Nach $^1/_2$stündigem Glühen über dem Gebläse wurden gewogen:

I. 0.4054 gr, II 0,4054 gr und III. 0,4042 gr.

Die Kontrollwägung nach weiterem $^1/_4$stündigen Glühen ergab:

I. 0,4042 gr, II. 0,4042 gr und III, 0,4038 gr.

Nach weiterem 10 Minuten dauernden Glühen waren die Gewichte konstant geworden:

I. 0,4039 gr, II. 0,4041 gr und III. 0,4036 gr.

Die Theorie verlangt: 0,4048 gr ZnO.

Der Röstprozess scheint nicht so zu verlaufen, dass intermediär auch Sulfat entsteht. Denn wie die früheren Versuche nach Euler gezeigt haben, erreicht Zinksulfat beim Glühen nur sehr langsam konstantes Gewicht. Ausserdem ist beim Abrösten erst über dem Bunsenbrenner, dann über dem Gebläse deutlich ein helles Aufleuchten der Substanz zu beobachten, das von den Tiegelwänden nach innen fortschreitet. Es hat sich gezeigt, dass die Gewichtskonstanz nahezu erreicht war, als dieses Aufleuchten, dem Abbrennen von Zunder vergleichbar, nicht mehr warzunehmen war.

Aus dieser optischen Erscheinung geht hervor, dass der Prozess bis zuletzt exotherm verläuft, entsprechend der einfachen Gleichung:

$$ZnS + 3O = ZnO + SO_2 + x \text{ cal.}$$

Wäre aber intermediär Zinksulfat entstanden, so könnte bei der Umwandlung des Sulfats ins Oxyd nicht noch einmal Wärme frei werden; wie jedoch aus dem Leuchten hervorgeht, ist die Wärmetönung eine positive, bis die Gewichtskonstanz erreicht ist.

Die Filtrate von diesen 3 Fällungen durch Schwefelwasserstoff blieben auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid nach 12 stündigem Stehen klar. Nur No. III zeigte eine ganz schwache Trübung.

Einfluss der Concentration.

$^1/_{10}$ normal. Von der normalen Zinksulfatlösung wurden 2 mal 10^{cc} herauspipettiert und gewogen:

10,8592 gr und 10,8156 gr,

entsprechend 10,054^{cc} und 10,0135^{cc}.

Diese wurden auf 100^{cc} verdünnt. Bei Zimmertemperatur wurde dann eine Stunde lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die pulverigen Niederschläge wurden nach 1 stündigem Stehen auf präparierte, gewogene Gooch-Tiegel gebracht und nur mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° 150° wurde gewogen:

I. 0,5047 gr und II. 0,5051 gr.

Nach $^1/_4$ stündigem Glühen auf dem Teclu-Brenner und darauffolgendem $^1/_4$ stündigem Rösten über dem Gebläse wurden gewogen:

I. 0,4068 gr ZnO und II. 0,4058 gr ZnO.

Zur Kontrollwägung wurde nochmal 10 Minuten über dem Gebläse geglüht. Es wurden gefunden:

I. 0,4063 gr ZnO und II. 0,4055 gr ZnO.

Auf das Normalvolumen von 10,00^{cc} reduziert, berechnet sich:

I. 0,4041 gr ZnO und II 0,4050 gr ZnO,

statt der theoretischen Zahl:

0,4048 gr ZnO.

Die Filtrate bleiben auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid klar.

Für die beiden nächsten Versuchspaare wurde zuerst eine $^1/_{100}$-normale Zinksulfatlösung hergestellt, indem 10^{cc} der auf 15° C abgekühlten normalen Zinksulfatlösung bei 15° C auf genau 1000^{cc} verdünnt wurden.

$^1/_{100}$ normal. Je 200^{cc} der $^1/_{100}$-normalen Zinksulfatlösung von 15° C werden mit Hilfe von Messkölbchen abgemessen und in Bechergläser gespült Durch das Nachspülen mit Wasser war das Volumen über 200^{cc} gestiegen. Durch Abdampfen wurde es wieder auf diese Zahl gebracht. Nach dem Abkühlen wurde dann eine Stunde lang ein rascher

Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Niederschläge von Schwefelzink waren sehr feinpulverig und setzten sich nur sehr langsam zu Boden. Doch liessen sie sich gut filtrieren. Zum Waschen wurde auch hier nur Wasser benützt. Die Filtrate bleiben auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid nach langem Stehen völlig klar.

Die Niederschläge in den Gooch-Tiegeln wurden getrocknet, dann gleich auf dem Gebläse $^1/_4$ Stunde geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wurden gefunden:

I. 0,0810 gr ZnO und II. 0,0812 gr ZnO.

Nochmal 10 Minuten geglüht ung gewogen ergab sich:

I. 0,0809 gr ZnO und II 0,0808 gr ZnO.

Die Theorie verlangt:

0,0810 gr ZnO

$^1/_{1000}$ normal. In 20^{cc} der $^1/_{100}$-normalen Zinklösung wurden bei 15° genau abpipettiert und auf 200^{cc} verdünnt. In diese Lösungen wurde 1 Stunde lang rasch Schwefelwasserstoff eingeleitet: Die Niederschläge sind nicht flockig, aber äusserst fein und setzen sich nicht zu Boden. Bei der Vorbereitung der Gooch-Tiegel wurde deshalb reichlich Asbestmilch aufgegeben, um ein sehr dichtes Filter zu erhalten. Trotzdem gingen beim Filtrieren die ersten Anteile trüb durch und mussten nochmal aufgegeben werden*). Schliesslich jedoch wurden klare Filtrate erhalten, die auch auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid sich nicht trübten.

Nach dem Trocknen und einmaligen Glühen auf dem Gebläse wurden gefunden:

I. 0,0079 gr und II. 0,0084 gr.

Nochmal geglüht und gewogen ergaben sich:

I. 0,0078 gr ZnO und II. 0,0082 gr ZnO.

Die theoretische Zahl ist: 0,0081.

Aus diesen 3 Versuchspaaren geht hervor, dass unterhalb $^1/_{10}$ normal der Grad der Verdünnung ohne Einfluss ist auf die quantitative Fällung des Zinks aus seiner neutralen

*) Das in der Einleitung erwähnte Verfahren von Murmann, Sublimat zuzusetzen, dürfte in diesem Falle gute Dienste thun.

Lösung als Sulfat, und dass das Abrösten des Sulfids ebenso rasch als sicher zum Ziel führt. Doch musste immerhin vorsichtig geglüht werden; damit die Gebläseflamme nicht durch das Sieb eindringen könne in das Innnere des Tiegels, wurde letzterer schief gelegt.

Für die späteren Versuche beabsichtigte ich, das Rösten in einem Muffelofen vorzunehmen, wodurch das Verfahren an Sicherheit und Einfachheit noch gewinnt.

Da mir ein solcher Muffelofen nicht sofort zur Verfügung stand, schaltete ich vergleichsweise ein Paar von Zinkbestimmungen nach der Methode der Carbonatfällung ein.

Zinkbestimmung nach der Carbonatmethode.

Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung von 15° C wurden genau abpipettiert und auf je 100 cc verdünnt. Nachdem die Lösungen zum Kochen erhitzt worden waren, wurden sie mit Natriumcarbonatlösung in geringem Ueberschuss gefällt und noch heiss filtriert. Die auf dem Filter befindlichen Niederschläge wurden mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Raktion gewaschen, dann bei 105° getrocknet. Dann wurde die Hauptmenge des Niederschlags vom Filter getrennt und dieses selbst durch Salpetersäure vom Rest des basischen Zinkcarbonats befreit. Diese salpetersauren Lösungen sammt Waschwasser wurden in gewogenen Porzellantiegeln zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde stark geglüht, dann die betreffende Hauptmenge des basischen Zinkcarbonats zugegeben und nun bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

I.	II.
0,4104 gr ZnO	0,4101 gr ZnO.

Das rohe Zinkoxyd wurde in Salzsäure gelöst und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit heissem Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen und die Lösung filtriert. Es ergab sich:

I.	II.
0,0016 gr SiO_2	und 0,0010 gr SiO_2.

Gewicht des rektifizierten Zinkoxyds also:

I. II.

0,4088 gr und 0,4091 gr.

Die Theorie verlangt nur:

0,4048 gr Zn O.

Bei der Zinkbestimmung nach der Carbonatmethode genügt also eine Rektifikation in Bezug auf Kieselsäure nicht, sondern es müssen auch noch die Alkalien im rohen Zinkoxyd bestimmt werden.

Einfluss freier Säure.

Die nachfolgenden Versuche sollen Aufschluss geben über den Einfluss der freien Säure auf die Vollständigkeit der Zinkfällung durch Schwefelwasserstoff Bei den vorausgegangenen Abscheidungen dieser Art war die Höchstkonzentration der durch die Fällung mit Schwefelwasserstoff freigewordenen Schwefelsäure $^1/_{10}$ normal gewesen. Die folgenden Versuche sollen nun alle mit Lösungen ausgeführt werden, die in Bezug auf Zinksulfat $^1/_{10}$ normal sind, doch soll von Anfang eine bestimmte Menge freier Schwefelsäure zugesetzt werden.

Normal sauer. Je 10 cc der auf 15° C abgekühlten Zinksulfatlösung wurden genau abpipettiert, dazu 100 cc Normal-Schwefelsäure gegeben. Die Flüssigkeiten wurden dann bis auf je 100 cc eingeengt. Nach dem Erkalten wurde 1 Stunde lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet: Es entstand kein Niederschlag; eine leichte Trübung schien von Schwefel herzurühren.

$^1/_{10}$-normal sauer. Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung wurden bei 15° genau abpipettiert. Dazu wurden gegeben 10 cc Normal-Schwefelsäure und 80 cc Wasser, so dass das Gesamtvolumen je 100 cc betrug. Nun wurden die Lösungen 1 Stunde lang mit einem raschen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge waren grobkörnig,

gut zu filtrieren; sie wurden wie früher bei 100—150° C getrocknet, dann bis zur Gewichtskonstanz geröstet:

I.	II.
0,3838 gr Zn O	0,4010 gr Zn O.

Von den Filtraten gab auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid No. I einen starken, No. II. einen ziemlichen Niederschlag.

Ist also gegen Schluss der Fällung die Concentration der freien Säure ca. $^1/_5$ normal, so ist die Abscheidung des Zinks als Sulfid eine sehr unvollständige.

Die Mengen des in Lösung gebliebenen Zinksalzes sind bei I. und II. recht verschieden. Ich vermute, dass dies von der ungleichen Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstroms herrührt. In einem besonderen Abschnitt soll später auch der Einfluss dieser Geschwindigkeit untersucht werden.

$^1/_{100}$-normal sauer. Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung von 15° C wurden genau abpipettiert, mit 1 cc normaler Schwefelsäure in Form von 10 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure und mit 80 cc Wasser versetzt. Die Lösungen werden nun 1 Stunde lang durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge setzen sich gut ab und werden auf die Goochtiegel gebracht; nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, Trocknen bei 105° und Vorglühen auf dem Bunsenbrenner wird das Zinksulfid über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz abgeröstet.

Nach der ersten Röstung waren die Gewichte:

I.		II.
0,4050 gr Zn O	und	0,4053 gr Zn O.

Nach der zweiten Röstung:

0,4048 gr Zn O	und	0,4052 gr Zn O,
statt		0,4048 gr Zn O.

Die Filtrate gaben auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid erst nach 24 Stunden eine kaum wahrnehmbare Trübung.

$^1/_{20}$ normal sauer. Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung wurden bei 15° C genau abpipettiert, mit 5 cc Normalschwefelsäure und 85 cc Wasser versetzt. In die beiden

Lösungen wurde wie immer 1 Stunde lang flott Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Niederschläge sind fast körnig, setzen sich schnell ab und sind gut zu filtrieren. Wie immer werden die Niederschläge mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. Diesmal wurde das Zinksulfid jedoch in der Muffel abgeröstet in der Weise, dass die Tiegel horizontal auf den vorderen Teil des mit sog. Asbestpapier belegten Muffelbodens gelegt wurden, bis das erste Abglimmen des Zinksulfids vorrüber war. Dann wurden die Tiegel vorsichtig zurückgeschoben an die heisseren Stellen der Muffel, deren Temperatur ich auf ca. 850° C schätze; die Muffel blieb während der ganzen Operation offen. Nach $^1/_4$ stündigem Glühen wurde gewogen:

I. II.

0,4047 gr ZnO, 0,4046 gr ZnO.

Nachdem nochmal 10 Minuten abgeröstet worden war, waren die Gewichte:

0,4042 gr und 0,4038 gr.

Nochmaliges Glühen und Wiegen bewies, dass bereits vorher Gewichtskonstanz eingetreten war:

0,4042 gr ZnO und 0,4038 gr ZnO.

Die Filtrate gaben beide auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid beim längeren Stehen eine geringe Trübung.

$^1/_{50}$-normal sauer Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung wurden bei 15° C genau abpipettiert, mit 20 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure versetzt und dann auf 100 cc verdünnt. Fällung, Filtration und Trocknen wurde wie früher ausgeführt, dann wurde wieder in der Muffel abgeröstet. Nach dem zweiten Glühen war Gewichtskonstanz eingetreten. Es wurden gefunden:

0,4043 gr ZnO und 0,4049 gr ZnO.

Die Filtrate geben mit Ammoniak und Schwefelammon nach längerem Stehen sehr geringe Trübungen.

Aus dieser Reihe von Versuchen geht hervor:

Zinksulfatlösungen, in welchen gegen Schluss der Reaktion beträchtlich konzentriertere als $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure

auftritt, werden durch Schwefelwasserstoff nur unvollkommen gefällt, selbst wenn dieses Gas in einem raschen Strom einwirkt, dagegen ist es angängig, die Lösung $^1/_{100}$-normal schwefelsauer zu machen, wenn pro 100 cc Flüssigkeit nicht mehr als 400 mgr Zinkoxyd in Lösung sind. Praktisch wird das wohl immer zutreffen. Andernfalls hilft man sich sich eben durch Verdünnen.

Ueber den Vorteil, der darin liegt, von Anfang an die Lösung sauer halten zu dürfen, wird in einem späteren Kapitel: „Trennung des Zinks vom Nickel“ noch mehr die Rede sein

Einfluss der Einwirkungsdauer von Schwefelwasserstoff.

20 Minuten. Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung wurden bei 15° C genau abpipettiert und auf 100 cc verdünnt. Dann wurde Schwefelwasserstoff in raschem Strom 20 Minuten lang eingeleitet; sobald die Niederschläge sich abgesetzt hatten, wurden sie auf dem Gooch-Tiegel filtriert, gewaschen und getrocknet; sie gaben durch Abrösten:

I. II.

0,4040 gr ZnO und 0,4042 gr ZnO.

Beide Filtrate gaben auf Zusatz von Ammmoniak und Ammonsulfid geringe Trübung.

40 Minuten. Es wurde wie vorher verfahren, jedoch 40 Minuten lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es wurden gefunden:

I. II.

0,4050 gr ZnO 0,4049 gr ZnO.

Die Filtrate erwiesen sich als völlig zinkfrei.

Aus diesen beiden Versuchspaaren ergibt sich, dass es rätlich ist, länger als 20 Minuten, also vielleicht 40 Minuten flott Schwefelwasserstoff einzuleiten.

Einfluss der Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstromes.

Ueber die Wirkung des raschen Einleitens haben ja

alle vorausgehenden Versuche günstigen Aufschluss gegeben. Es erübrigt also nur, die Wirkung des langsam eintretenden Gases zu untersuchen.

Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung wurden auf 100 cc verdünnt. Dann wurde ein mässig rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet (ca 4 Blasen pro Sekunde), und zwar eine Stunde lang. Die weitere Behandlung der Niederschläge war dieselbe wie früher. Es wurden gefunden:

I.	II.
0,4034 gr ZnO	0,4018 gr ZnO,

statt: 0,4048 gr ZnO,

Das Filtrat von I. gibt mit Ammoniak und Ammonsulfid einen deutlichen, II. ebenso behandelt einen starken Niederschlag.

Einfluss der Temperatur.

Fällung bei 0° C. Je 10 cc der normalen Zinksulfatlösung von 15° C wurden genau abpipettiert und auf 100 cc verdünnt, dann wurde 1 Stunde lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff in die auf 0° abgekühlten Lösungen eingeleitet. Ausserdem wurde während der einstündigen Fällung von aussen durch Eiswasser gekühlt. Im Uebrigen wurden die Niederschläge wie sonst behandelt. Nach dem Abrösten in der Muffel ergab sich:

I.	II.
0,4052 gr ZnO und	0,4050 gr ZnO.

Die Filtrate waren vollkommen zinkfrei.

Fällung bei 50° C. Es wurde ganz wie vorher verfahren, jedoch die Flüssigkeit während der Fällung auf 50° C gehalten. Die Niederschläge sehen nicht so pulverig aus, wie die bei Zimmertemperatur gefällten, sind jedoch noch gut zu filtrieren. Im Uebrigen wurden die Niederschläge wie früher behandelt. Gefunden wurde:

I.	II.
0,4050 gr ZnO und	0,4044 gr ZnO.

Die Filtrate waren zinkfrei.

Fällung bei 90°. Vorbereitung und Fällung wurden wie vorher ausgeführt, letztere jedoch bei 90°. Diese Temperatur wurde während der ganzen Stunde eingehalten und das verdunstende Wasser stets durch solches von ebenfalls 90° ersetzt, um die Concentration gleich zu halten.

Gefunden wurden:

0,4002 gr ZnO und 0,3997 gr ZnO

statt: 0,4048 gr.

Die Filtrate gaben auf Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid eine beträchtliche Fällung.

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, dass die Fällung bei höherer Temperatur unvollständig ist, also am besten bei Zimmerwärme vorgenommen werden soll.

Fällungen aus Zinkchlorid-Lösung.

Zur Herstellung einer neutralen Chlorzinklösung wurden 7,1605 gr des reinen Zinkvitriols in 100 cc Wasser gelöst Mit einer Lösung von 6,088 gr kristallisierten Baryumchlorids in 100 cc Wasser wurde dann die Sulfatlösung heiss gefällt. Der Niederschlag wurde auf einen Gooch-Tiegel filtriert und heiss ausgewaschen. Das vollkommen klare Filtrat wurde dann nach dem Erkalten auf genau 500 cc aufgefüllt bei 15° C.

Der Niederschlag von Baryumsulfat wurde in Salzsäure aufgeschlemmt und nochmals filtriert. Das Filtrat gab mit Ammoniak und Ammonsulfid sehr starken Niederschlag von Schwefelzink. Die oben erhaltene Lösung von Zinkchlorid muss also schwächer als $^1/_{10}$-normal sein. Ihr wahrer Gehalt wird in folgender Weise bestimmt:

Je 100 cc der Chlorzinklösung werden mit je 5 cc Schwefelsäure 1:3 zuerst auf dem Wasserbad eingeengt, dann auf dem Sandbad erhitzt, bis eben keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen. Die Rückstände wurden mit je 10 cc $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure und etwas heissem Wasser aufgenommen und quantitativ in 2 Bechergläser gespült. Die

Lösungen waren klar und wurden auf je 100 cc verdünnt. Durch einstündiges Einleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes wurde dann das Zink gefällt. Filtration und Rösten in der Muffel geschah wie früher.

Gefunden wurden:

0,3985 gr Zn O und 0,3982 gr Zn O.

Fällung aus $^1/_{10}$-Normal-Chlorzinklösung. Je 100 cc der $^1/_{10}$-Normal-Chlorzinklösung wurden bei 15° C genau abgemessen und 1 Stunde lang durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge sind nicht pulverig und sehr schlecht zu filtrieren: Die Filtrate sind etwas trüb und beim Auswaschen lässt der Niederschlag das Waschwasser nicht mehr durch. Die trüben Filtrate wurden nun durch besonders dichte, mit viel „Asbestmilch" hergestellte Filter gesaugt; dadurch wurden sie spiegelblank erhalten. Nach Zusatz von Ammoniak und Ammonsulfid trat in beiden ziemliche Fällung ein. Andern Tags wurden die Flüssigkeiten auf gewogene Gooch-Tiegeln filtriert. Die Filtrate waren völlig klar. Die Niederschläge in den Gooch-Tiegeln wurden getrocknet und geröstet wie immer. Gefunden wurden:

0,0016 gr Zn O und 0,028 gr Zn O.

Diese nicht unbedeutenden Mengen waren also bei der Fällung aus $^1/_1$-Normal-Clorzinklösung durch Schwefelwasserstoff nicht abgeschieden worden.

Fällung aus $^1/_{100}$-Normal-Chlorzinklösung. Je 10 cc der $^1/_{10}$-Normal-Chlorzinklösung wurden auf je 100 cc verdünnt und eine Stunde lang durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge sind nicht pulverig; der geringen Menge wegen sind sie jedoch gut zu filtrieren und auszuwaschen.

Gefunden:

0,0402 gr Zn O und 0,0396 gr Zn O

statt 0,0398 gr Zn O.

Die beiden Versuchspaare lehren, dass aus sehr verdünnten Chlorzinklösungen das Zink vollständig ausgefällt wird, aus Lösungen die eine Concentration von beinahe $^1/_{10}$-normal haben, nur teilweise.

Zusammenfassung.

Aus den verschiedenen Versuchen über die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff geht hervor;

1.) Sulfatlösungen sind den Chloridlösungen vorzuziehen.

2.) Die Concentration einer Sulfatlösung ist ohne Einfluss auf die Vollständigkeit der Fällung. Dies gilt von $^1/_{10}$-Normallösungen abwärts, also für Lösungen, die höchstens 0,4 gr Zinkoxyd in 100 cc enthalten.

3.) Lösungen von eben dieser Concentration dürfen überdies von Beginn an soviel freie Schwefelsäure enthalten, dass sie $^1/_{100}$-normal sauer sind.

4.) Die Fällung ist bei der Anwendung eines langsamen Stromes von Schwefelwasserstoff eine unvollständige (ca. 4 Blasen pro Sekunde). Man muss so rasch einleiten, als es ohne Gefahr für das quantitative Arbeiten möglich ist, (ca. 8 Blasen pro Sekunde.)

5.) Dieser Strom muss ca. 40 Minuten dauern, wenn die Fällung vollständig sein soll.

6.) Bei Temperaturen über 50° ist die Fällung nicht vollständig; überdies fällt das Schwefelzink bei Zimmertemperatur in einer für die Filtration geeigneteren Form aus.

7.) Zum Auswaschen des Niederschlags genügt Wasser, und zwar eine geringe Menge, ein Vorteil bei Verwendung von Gooch-Tiegeln.

8.) Das Rösten, die Oxydation des Schwefelzinks zu Zinkoxyd und Schwefeldioxyd gelingt leicht bei Anwendung eines Muffelofens mit einer Innentemperatur von ca. 850° C. Selbstverständlich darf die Muffel

nicht rissig sein und reduzierenden Feuergasen Eingang gewähren; nach aussen muss sie offen bleiben.

9.) Von den Gooch-Tiegeln haben sich nur die Berliner bewährt durch Gewichtskonstanz und Haltbarkeit.

Ueber die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Zinksulfatlösungen.

Erst seit den in der Einleitung erwähnten Versuchen Schneiders i. J 1881 ist es bekannt, dass es gelingt, Zinksulfatlösungen durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff vollständig zu fällen. In die Augen fallend ist sofort die Anwendung eines „raschen Gasstromes"; die analytische Chemie kennt letzteren sonst nicht; er ist aber bei der Zinkfällung nötig, wie aus den vorliegenden Untersuchungen hervorgeht.

Eine Erklärung für die Ueberlegenheit des raschen Gasstromes über den langsamen gelingt vielleicht mit folgender Betrachtung: Schwefelwasserstoff ist in Wasser nicht sehr löslich: 100 cc Wasser von Zimmertemperatur lösen ca. 0,38 gr davon. Bei der Reaktion zwischen Zinksulfat und Schwefelwasserstoff wird Schwefelsäure frei; ich glaube annehmen zu dürfen, dass in dieser verdünnten Säure noch weniger Schwefelwasserstoff löslich ist; dieser ist nun, was hier hauptsächlich in Betracht kommt, eine sehr „schwache" Säure, das heisst: in sehr geringem Masse dissoziiert in H und SH. Fällt man also mit einem langsamen Strom von Schwefelwasserstoff so geschieht Folgendes: Ist die Höchstkonzentration an SH-Jonen erreicht, so beginnt die Fällung. Gleichzeitig wird Schwefelsäure frei, die bei dieser Verdünnung vollständig gespalten ist in H_2 und SO_4. Die Concentration dieser Jonen nimmt immer zu, während die der SH-Jonen dieselbe bleibt. Sehr bald wird ein Gleichgewichtszustand erreicht sein:

$$ZnSO_4 + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2SO_4.$$

Gelingt es nun auf irgend eine Weise, die Concentration der SH-Jonen zu vergrössern, so wird die Reaktion wieder

vorwiegend nach obiger Gleichung im Sinne von links nach rechts verlaufen. Beschleunigt man die Geschwindigkeit des Gasstromes, so wird der Zweck tatsächlich erreicht. Es wird nämlich die Berührungsfläche der beiden Medien — Flüssigkeit und Gas — vergrössert dadurch, dass nun mehr Gasblasen gleichzeitig in der Flüssigkeit sich befinden[1]), wodurch die Concentration des reaktionsfähigen Schwefelwasserstoffs steigt. Denken wir an den extremen Zustand, der zwischen den beiden Medien Gas und Flüssigkeit herrschen kann, n den Schaumzustand, so ist ohne Zweifel in diesem das Gas an der Berührungsstelle im Ueberschuss nicht der in der dünnen Haut der Gasbläschen gelöste Stoff.

Für die Fällung des Zinks ist nun das Zustandekommen eines Schaumes gar nicht nötig; jedoch genügt es auch nicht, mit einem langsamen Gasstrom zu arbeiten. In der Zeit, die zwischen dem Aufsteigen zweier Gasblasen verfliesst, hätte man sonst nicht zwei Medien, sondern nur eines, die Flüssigkeit.

[1]) Ostwald: Wissensch. Grundl. der analyt. Chemie. 1897. pag. 68.

Zur quantitativen Bestimmung des Nickels.

Nickel wird meistens elektrolytisch bestimmt; diese Methode ist allseitig als zuverlässig und einfach anerkannt. Daneben sind aber auch Methoden in Uebung, nach denen das Nickel als Oxydul NiO bestimmt wird, nachdem es entweder durch Alkalihydroxyd allein oder mit Zusatz von Bromwasser abgeschieden wurde. Die beiden letzteren Methoden machen eine darauffolgende Rektifikation unerlässlich.

Da nun die Röstmethode beim Zink sich bewährt hatte, versuchte ich, sie auch auf Nickel anzuwenden.

Als Ausgangsmaterial stand mir zur Verfügung feinkristallisiertes Nickelammonsulfat, $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6\,aq.$, das 5 mal umkristallisiert wurde. Eine qualitative Prüfung ergab Abwesenheit fremder Metalle und Säuren.

Zur Herstellung einer $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden nun von diesem Salz 19,701 gr entsprechend dem Molekulargewicht 394,02 in ca 500 gr Wasser gelöst, und diese Lösung wurde bei 15° C auf genau 1 Liter verdünnt.

Zur Gehaltskontrolle wurden bei 15° C zweimal je 50 cc genau abgemessen und zu elektrolytischen Bestimmungen verwendet.

Gefunden wurden:

0,1462 gr Ni und 0,1461 gr Ni

statt 0,1465 gr Ni theoretisch.

Gleichzeitig wurden 27,2 gr reinstes umkristallisiertes Natriumacetat in einem Liter Wasser gelöst, so dass eine $^1/_5$-Normal-Acetatlösung erhalten wurde.

$^1/_{20}$-Normal-Nickellösung, $^1/_{10}$-Normal-Acetatlösung.

Je 50 cc $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden bei 15° C genau abgemessen und mit je 50 cc $^1/_5$-Normal-Acetatlösung vermischt.

Je 100 cc waren also dann in Bezug

auf Nickel: $^1/_{20}$-normal,

auf Acetat: $^1/_{10}$-normal,

Die Lösungen wurden zum Kochen erhitzt; dann wurde bis zum Erkalten ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, was beinahe eine Stunde dauerte. Die Niederschläge wurden auf gewogene Gooch-Tiegel gebracht, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, bei 105° getrocknet und dann in der Muffel abgeröstet. Das erhaltene Nickeloxydul war nicht gleichmässig in der Farbe.

Gefunden:

0,1869 gr NiO und 0,1886 gr NiO,
statt 0,1864 gr NiO theoretisch.

Die Filtrate wurden nochmals erhitzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt: Es fielen noch geringe Mengen Schwefelnickel aus, die ebenfalls auf Gooch-Tiegel gebracht, getrocknet und geröstet wurden.

Gefunden:

0,0016 gr NiO und 0,0011 gr NiO, also
zusammen: 0,1885 gr NiO und 0,1897 gr NiO,
statt 0,1864 gr NiO.

Es erschien mir nicht unmöglich, dass der Niederschlag von Schwefelnickel noch etwas Natriumacetat zurückgehalten hätte.

Wiederholung. Die Herstellung der Lösungen geschah ganz genau wie vorher. Die Fällung selbst erfolgte nur in der Wärme (ca 90°). Nach dem Erkalten wurden die Niederschläge filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet und im Muffelofen abgeröstet.

Gefunden:

0,1800 gr NiO und 0,1782 gr NiO.

Die Filtrate wurden erwärmt und bis zum Erkalten nochmals mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei ziemliche Niederschläge von Schwefelnickel entstanden, die getrocknet und abgeröstet wurden.

Gefunden:

0,0061 gr NiO und 0,0043 gr NiO,
in Summa: 0,1861 gr NiO und 0,1825 gr NiO
statt 0,1864 gr NiO.

Die Filtrate von der zweiten Fällung durch Schwefelwasserstoff gaben beide auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammon keine Braunfärbung, waren also nickelfrei Da No. II bedeutend zu niedrig ausfiel, wurde ein drittes Versuchspaar angesetzt.

II. Wiederholung. Die Lösungen wurden wie vorher angesetzt, zum Kochen erhitzt, dann ohne Wärmezufuhr eine halbe Stunde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wieder auf ca 90° erhitzt und nochmals bis fast zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff beschickt. Abfiltrieren auf Gooch-Tiegel, Trocknen und Rösten wie sonst.

Gefunden:

0,1819 gr NiO und 0,1824 gr NiO.

Die Filtrate gaben beim Erwärmen und Einleiten von Schwefelwasserstoff noch geringe Niederschläge, welche auf quantitative Papierfilter gebracht, getrocknet und abgeröstet wurden in einem gewöhnlichen Berliner Porzellantiegel.

Gefunden: 0,0013 gr NiO und 0,0008 gr NiO,
in Sa.: 0,1832 gr NiO und 0,1832 gr NiO,
statt: 0,1864 gr NiO theoretisch.

Die Filtrate von der zweiten Füllung erwiesen sich als nickelfrei.

III. Wiederholung. Die Nickellösungen wurden wie vorher vorbereitet, zum Kochen erhitzt und bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge wurden diesmal statt auf die Gooch-Tiegel auf quantitative Papierfilter gebracht, mit Schwefelwasserstoff ausgewaschen, getrocknet und im gewöhnlichen Berliner Porzellantiegel verascht und abgeröstet in der üblichen Weise, zuerst das Filter für sich zu veraschen, dann erst den getrockneten Niederschlag zuzugeben.

Gefunden: 0,1870 gr NiO und 0,1853 Ni.

Diese Glührückstände wurden mit Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht.

Gefunden: 01866 gr NiO und 0,1852 gr NiO.

Daraus geht hervor, dass nicht metallisches Nickel im ersten Rückstand gewesen sein kann.

Die Filtrate wurden erwärmt und wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge wurden auf quantitative Papierfilter gebracht, getrocknet und im Porzellantiegel verascht und geglüht.

Gefunden: 0,0024 gr NiO und 0,0024 gr NiO*),
in Sa.: 0,1890 gr NiO und 0,1876 gr NiO,
statt: 0,1864 gr NiO.

Die Filtrate waren nunmehr nickelfrei. Bei Verwendung von Papierfiltern scheint der Niederschlag schwer auszuwaschen zu sein, daher die zu hohen Resultate.

$^1/_{20}$-Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung.

Je 50 cc der $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden mit 50 cc Wasser verdünnt; dazu wurden gegeben 13,7 gr reinstes Natriumacetat. Die Lösungen waren also in Bezug auf Nickel $^1/_{20}$-normal, auf Acetat $^1/_{10}$-normal. Sie wurden 1 Stunde lang bei 80—90° C mit Schwefelwasserstoff gefällt. Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Abrösten wurde im Gooch-Tiegel vorgenommen.

Gefunden: 0,1854 gr NiO und 0,1862 gr NiO.

Das Filtrat von No. I enthielt noch Spuren von Nickel, die gefällt und auf ein Papierfilter gebracht wurden. Nach dem Veraschen und Rösten wurden bei I gefunden 0,0004 gr NiO, während das Filtrat von II nickelfrei war.

Resultat: I II.
0,1858 gr NiO und 0,1862 gr NiO.

Die Theorie verlangt 0,1864 gr NiO.

$^1/_{100}$-Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung.

Je 10 cc der $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden bei 15° C genau abpipettiert, 13,7 gr Natriumacetat dazugegeben und auf je 100 cc verdünnt. $^3/_4$ Stunden wurde bei ca. 80° C Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann noch $^1/_4$ Stunde ohne Wärmezufuhr. Die Niederschläge wurden auf den Gooch-Tiegel gebracht, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, bei 105° C getrocknet und in der Muffel abgeröstet.

*) Diese geringen Mengen NiO sehen stets bräunlich aus, enthielten jedoch keine fremden Metalloxyde.

Gefunden: 0,0364 gr NiO und 0,0370 gr NiO,
statt: 0,0373 gr NiO.

$^1/_{10}$-Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung. Je 100 cc der $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden bei 15° C genau abgemessen. Darin wurden je 13,7 gr Natriumacetat gelöst. Die Lösungen wurden nun bei ca. 80° C $^3/_4$ Stunden lang mit Schwefelwasserstoff gefällt, dann noch $^1/_4$ Stunde ohne Wärmezufuhr. Die Niederschläge wurden auf Gooch-Tiegel gebracht, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, bei 105° getrocknet und im Muffelofen abgeröstet.

Gefunden: 0,3678 gr NiO und 0,3700 gr NiO.

Aus den Filtraten wurde der Rest des Nickels gefällt durch Schwefelwasserstoff, auf Papierfilter gebracht und im Porzellantiegel verglüht

Gefunden: 0,0018 gr NiO und 0.0012 gr NiO.
Zusammen also: 0,3696 gr NiO und 0,3712 gr NiO,
statt: 0,3730 gr NiO.

Wiederholung. Je 100 cc der $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden bei 15° C genau abgemessen. Dazu wurden je 13,7 gr Natriumacetat und 5,8 gr Natriumchlorid gegeben; von letzterem wurde eine aussalzende Wirkung erhofft, um event. die zweite Fällung durch Schwefelwasserstoff unnötig zu machen. Die Lösungen wurden 20 Minuten lang bei ca. 80°, dann 40 Minuten ohne Erwärmen mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge werden auf Gooch-Tiegel gebracht, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, bei 105° getrocknet, dann in der Muffel abgeröstet.

Gefunden: 0,3682 gr NiO und 0,3710 gr NiO.

Aus den Filtraten wurde noch etwas Nickel durch Schwefelwasserstoff gefällt und im Gooch-Tiegel bestimmt.

Gefunden: 0,0024 gr NiO und 0,0008 gr NiO.
Zusammen: 0,3706 gr NiO und 0,3718 gr NiO.

Der Zusatz von Chlornatrium war also ohne Wirkung. Merkwürdiger Weise ergaben alle Versuche, bei denen ca. 400 mgr Nickeloxyd in Lösung waren, zu niedrige Resultate, während in einer $^1/_{20}$-Normallösung die richtige Zahl gefunden

worden war Die Röstmethode scheint also unter gewissen Bedingungen brauchbar zu sein; ich setzte deshalb die Versuche mit verschiedenen Modifikationen fort.

$^1/_{50}$-Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung.

Je 50 cc der $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden auf 250 cc verdünnt, dazu wurden gegeben je 34,2 gr Natriumacetat. Die Lösungen wurden auf 90° C erwärmt und ohne Wärmezufuhr bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge wurden auf Gooch-Tiegel filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, bei 105° getrocknet und im Muffelofen abgeröstet. Die Filtrate wurden nochmals erwärmt und gefällt.

Die geringen Niederschläge wurden auf Papierfilter gebracht und diese am Platindraht verascht. Diese Aschen wurden zur betr Hauptmenge in den Gooch-Tiegel gebracht, der nochmals zur völligen Verbrennung der Kohle in die Muffel gelegt wurde.

Gefunden:

0,1862 gr NiO und 0,1867 gr NiO,

statt 0,1864 gr NiO.

In diesem Falle wurden also wieder gute Resultate erzielt.

Um nun zu sehen, ob vielleicht bei grösseren Nickelmengen der Gooch-Tiegel sich nicht eignet, soll der nächste Versuch im gewöhnlichen Porzellantiegel ausgeführt werden.

$^1/_{10}$-Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung.

Zu je 100 cc der $^1/_{10}$-Normal-Nickellösung wurden je 13,7 gr Natriumacetat gegeben. Die Lösungen wurden eine halbe Stunde bei ca 80° C, dann eine weitere halbe Stunde ohne Wärmezufuhr mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge wurden auf quantitative Papierfilter gebracht, mit Schwefelwasserstoffwasser gut gewaschen, und bei 105° getrocknet. In der üblichen Weise wurde zuerst das Filter am Platindraht verascht, die Asche in einen gewöhnlichen Porzellantiegel gegeben und dazu die Hauptmenge des Schwefelnickels. Inzwischen wurden

aus den Filtraten noch geringe Reste von Nickel ausgefällt, ebenfalls auf Papierfilter gebracht, diese verascht und die Aschen zu den Hauptmengen gegeben.

Nach dem Abrösten in der Muffel wurden gefunden:

0,3698 gr NiO und 0,3718 gr NiO,

statt 0,3730 gr NiO.

Nach der zweiten Fällung waren die Filtrate nickelfrei.

Die Rückstände in den Tiegeln wurden mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht.

Gefunden:

0,3698 gr NiO und 0,3716 gr NiO.

Die Gewichte hatten durch diese Operation also nicht zugenommen, wie es hätte sein müssen, wenn zuerst metallisches Nickel beigemengt gewesen wäre.

Wiederholung. Das Versuchspaar wurde genau wiederholt.

Gefunden:

0,3686 gr NiO und 0,3687 gr NiO

Das Resultat war also ebenso ungünstig, wie vorher

Zur Fortsetzung der Versuche war neue Nickellösung nötig. Aus praktischen Gründen wurde diesmal eine $^1/_5$-Normal-Nickellösung hergestellt. Vorher wurde das Nickelammonsulfat nochmals quantitativ untersucht:

Die SO_4-Bestimmung, rektifiziert, ergab:

48,60 % SO_4 (theoretischer Wert.)

Die elektrolytische Nickelbestimmung ergab:

14,86 % Ni,

statt 14,82 % Ni theoretisch.

Das Salz war also rein.

39,402 gr davon wurden in ca. 500 gr Wasser gelöst, die Lösung auf genau 1 Liter von 15° C aufgefüllt. Das spez. Gewicht dieser Lösung wurde bei 15° bestimmt und gefunden zu:

1,0238.

Die in Verwendung kommenden Messkölbchen zu 50 cc wurden bei 15° nachgewogen. Sie fassen:

49,90 gr Wasser bei 15° C,

bezw. 49,89 gr, sind also vollkommen genau.

1/10-Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung. Je 50 cc Normal-Nickellösung von 15° C wurden genau abgemessen, auf 100 cc verdünnt und mit 13,7 gr Natriumacetat versetzt. Die Lösungen wurden auf 90° C erhitzt und bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Niederschläge wurden auf den Gooch-Tiegel gebracht, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet, dann in der Muffel abgeröstet.

Gefunden: 0,3665 gr NiO und 0,3685 gr NiO.

Die Filtrate wurden nochmals erhitzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es wurden noch gefunden:

0,0032 gr NiO und 0,0023 gr NiO,

also in Sa.: 0,3697 gr NiO und 0,3708 gr NiO,

statt 0,3730 gr NiO.

Die geringen NiO-Mengen aus der zweiten Fällung wurden qualitativ auf Kobalt untersucht, sie waren frei davon.

Wiederholung. Ausgewogen wurden:

50,897 gr und 50,906 gr der 1/5-Normal-Nickellösung,

entsprechend: 49,71 cc und 49,72 cc,

entsprechend: 0,3708 gr NiO und 0,3709 gr NiO.

Die beiden Lösungen wurden auf 100 cc verdünnt, mit je 13,7 gr Natriumacetat versetzt und zum Kochen erhitzt. Dann wurde bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet Die Niederschläge wurden wie sonst auf Gooch-Tiegel gebracht, ausgewaschen, getrocknet und in der Muffel abgeröstet.

Gefunden: 0,3671 gr NiO und 0,3659 gr NiO.

Aus den Filtraten wurde nochmals etwas Nickel gefällt und im gewogenen Gooch-Tiegel bestimmt.

Gefunden: 0,0005 gr NiO und 0,0013 gr NiO,

zusammen: 0,3676 gr NiO und 0,3672 gr NiO,

statt: 0,3708 gr NiO und 0,3709 gr NiO.

Die Filtrate waren wie immer, nach der zweiten Fällung vollkommen nickelfrei. Der stets auftretende Verlust von 2—3 mg konnte auf keine Weise erklärt werden.

Für das nächste Versuchspaar verwendete ich nicht die $^1/_5$-Normal-Nickellösung, sondern **kristallisiertes Nickelammonsulfat,** wie es zur Herstellung der Lösungen gedient hatte.

Abgewogen wurden

1,9980 gr und 2,0017 gr des Salzes,
enthaltend 0,3778 gr NiO und 0,3787 gr NiO.

Das Salz wurde in 100^{cc} Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 13,7 gr Natriumacetat versetzt, zum Kochen erhitzt und während des Erkaltens durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge wurden wie sonst auf den Gooch-Tiegel gebracht, gewaschen, getrocknet und eine halbe Stunde in der Muffel abgeröstet.

Gewogen:

0,3733 gr NiO und 0,3736 gr NiO.

Nochmals eine halbe Stunde abgeröstet, dann gewogen, ergab sich:

0,3731 gr NiO und 0,3734 gr NiO.

So oft nun eine halbe Stunde geglüht, dann gewogen wurde, so oft war eine Abnahme von einigen Zehntel-Milligrammen zu konstatieren:

0,3726 gr und 0,3730 gr,
0,3723 gr und 0,3726 gr,
0,3719 gr und 0,3723 gr,
0,3717 gr und 0,3719 gr,
0,3717 gr und 0,3718 gr,
0,3711 gr und 0,3715 gr,

Da nun ein niedriges Oxyd des Nickels als NiO nicht bekannt ist, ferner eine Reduktion zu metallischem Nickel ebenso ausgeschlossen ist wie eine Verflüchtigung der Substanz als Carbonyl-Nickel, so kommen wohl nur mechanische Verluste in Betracht

Aus den Filtraten waren noch geringe Mengen von Nickel abgeschieden worden durch Schwefelwasserstoff.

Gefunden: 0,0010 gr NiO und 0,0028 gr NiO.

Selbst wenn man dazu die höchsten der gefundenen Zahlen für NiO addiert:

0,3733 gr und 0,3736 gr,

so bleibt die Summe von

0,3743 gr bezw. 0,3764 gr

zurück gegen die verlangten Zahlen:

0,3778 gr bezw. 0,3787 gr.

Die Filtrate von der zweiten Fällung waren wie immer nickelfrei. Es können also nur mechanische Verluste in Frage kommen. Beim nächsten Versuchspaar soll deshalb auf das Trocknen und Rösten der Niederschläge besondere Sorgfalt verwendet werden.

$^1/_{10}$-Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung.

Von der $^1/_5$-Normal-Nickellösung wurden abgewogen:

51,371 gr und 51,664 gr

entsprechend: 50,18^{cc} und 50,46^{cc}.

Diese wurden auf 100^{cc} verdünnt, mit 13,7 gr Natriumacetat versetzt und zum Kochen erhitzt. Dann wurde bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem die Niederschläge sich gut abgesetzt hatten, wurden sie filtriert auf Gooch-Tiegel und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, das etwas Natriumacetat enthielt, zuletzt mit reinem Schwefelwasserstoffwasser. Dann wurde das Schwefelnickel eine halbe Stunde bei 105° und eine halbe Stunde bei 150° getrocknet, um es möglichst wasserfrei zu erhalten. Durch anfangs kleine, später grössere Flammen eines guten Teclu-Brenners wurden die Tiegel erhitzt und damit die Schwefelnickelmengen vorgeröstet. Das Verglühen der Massen ist hier ebenso deutlich warzunehmen wie beim Zinksulfid.

Die Tiegel wurden nun erkalten gelassen. Dann wurde das Röstgut mit einem überall glatten Glasstab vorsichtig zerdrückt; diese Operation wurde auf Glanzpapier vorge-

nommen. Der Glasstab wurde dann über dem Tiegel von anhängenden Spuren des Röstgutes durch einen Pinsel befreit. Endlich wurden die Tiegel vorsichtig in die bereits heisse Muffel gelegt, mit ihrer Mündung nach vorne, wie sonst auch und 10 Minuten bei ganz offener Muffel nachgeröstet, wobei kurzes Aufflammen des Tiegel-Inhaltes zu bemerken war.

Gefunden:

0,3687 gr NiO und 0,3706 gr NiO.

Nach einem zweiten Glühen in der Dauer von 10 Minuten wurde gefunden:

0,3687 gr NiO und 0,3704 gr NiO.

Aus den Filtraten konnte durch Schwefelwasserstoff noch etwas Nickel, wie immer abgeschieden werden. Die Niederschläge wurden im gewogenen Gooch-Tiegel abfiltriert, getrocknet und geröstet. Nach dieser Fällung waren die Filtrate vollkommen nickelfrei.

Gefunden durch die zweite Fällung:

0,0050 gr NiO und 0,0046 gr NiO.

Mit der Hauptmenge ergibt sich:

0,3737 gr NiO und 0,3752 gr NiO.

Auf das Normalvolumen von 10,00 cc reduziert ergibt sich: 0,3724 gr NiO und 0,3718 gr NiO,

statt: 0,3730 gr NiO.

Die Resultate haben sich also wesentlich verbessert.

Wiederholung. Ausgewogen wurden:

51,792 gr und 51,546 gr der $^1/_5$-Normallösung,

entsprechend: 50,59 cc und 50,35 cc „ „ „

„ 10,118 cc und 10,07 cc Normallösung.

Diese 50 cc wurden auf je 100 cc verdünnt, mit je 13,7 gr Natriumacetat versetzt, zum Kochen erhitzt, dann bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach einer weiteren Stunde wurden die Niederschläge auf die Gooch-Tiegel gebracht, zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, welches etwas Natriumacetat und Ammonnitrat gelöst enthielt, dann mit reinem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Jedoch

waren die Filtrate getrennt von den Waschwässern aufgefangen worden. Es zeigte sich, dass die Filtrate nickelfrei waren, dass dagegen die Waschwässer beim Erwärmen und Einleiten von Schwefelwasserstof geringe Niederschläge von Schwefelnickel ergaben, die für sich in Gooch-Tiegeln als NiO bestimmt wurden.

Die Hauptmenge des Schwefelnickels wurde wie vorher zuerst bei 105°, dann bei 150° getrocknet, hierauf durch einen Teclu-Brenner zuerst mit sehr kleiner, endlich mit voller Flamme vorgeröstet; das Röstgut wurde dann wieder vorsichtig zerdrückt unter Vermeidung von Verlusten und zuletzt 10 Minuten lang in der Muffel nachgeröstet.

Gefunden:

0,3731 gr NiO und 0,3680 gr NiO.

Nochmals 10 Minuten geglüht, ergab sich:

0,3729 gr NiO und 0,3676 gr NiO.

Aus der zweiten Fällung wurden erhalten:

0,0044 gr NiO und 0,0086 gr NiO.

Dazu addiert die Hauptmenge im Mittel aus den beiden Wägungen:

0,3730 gr und 0,3678 gr

ergibt sich: 0,3774 gr NiO und 0,3764 gr NiO.

Auf das Normalvolumen von 10,00 cc reduziert berechnet sich: 0,3730 gr NiO und 0,3738 gr NiO

statt: 0,3730 gr NiO.

Die Verwendung von Ammonnitrat in der Waschflüssigkeit hat nicht den geringsten Vorteil ergeben in Bezug auf aussalzende Wirkung.

Es ist nunmehr beabsichtigt, das Natriumacetat durch Ammonacetat zu ersetzen, um in der Waschflüssigkeit dasselbe Salz haben zu können wie in der zu fällenden Lösung und um nicht zuletzt statt mit Salzlösung, mit Schwefelwasserstofflösung allein nachwaschen zu müssen.

Da nun das normal zusammengesetzte Acetat nicht bis 90° erhitzt werden darf, stellte ich mir von vorne herein ein saures Salz dar. Zu diesem Zweck bereitete ich ein Liter

Vierfach-Normal-Ammoniak und ein Liter Fünffach-Normal-Essigsäure und mischte beide.

$^1/_{10}$ Normal-Nickellösung, Normal-Acetatlösung, $^1/_2$ Normal-Essigsäure.

Von der $^1/_5$ Normal-Nickel-Lösung wurden ausgewogen:
51,511 gr und 51,567 gr,
entsprechend: 50,31 cc und 50,37 cc $^1/_5$-Normallösung.
oder: 10,062 cc und 10,074 cc Normallösung.

Diese 50 cc der $^1/_5$-Normal-Nickellösung wurden versetzt mit 50 cc der Doppeltnormal-Ammonacetatlösung, die durch Vermischen gleicher Teile von Vierfach-Normal-Ammoniak und Fünffach-Normal-Essigsäure erhalten worden war.

Die Flüssigkeit ist also in Bezug auf
Nickel: $^1/_{10}$-Normal,
Ammonacetat: Normal, und
freie Essigsäure: $^1/_2$-Normal.

Sie wurde zum Kochen erhitzt und bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag ist feinpulverig, nicht flockig wie bei Anwendung von neutralem Natriumacetat. Er wird auf den Gooch-Tiegel gebracht und ausgewaschen mit saurer Normal-Ammonacetatlösung, erhalten durch Mischen von 25 cc Vierfachnormal-Ammoniak, 25 cc Fünffach-Normal-Essigsäure und 50 cc Wasser, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war. Das Trocknen erfolgte zuerst bei 105°, dann noch eine halbe Stunde bei 150°. Hierauf wurde das Schwefelnickel mit einem Glasstab zu Pulver zerdrückt, was gar keine Schwierigkeiten bot. Am Glasstab haftende Stäubchen von Schwefelnickel wurden mit Hilfe eines Pinsels wieder in den Tiegel gebracht. Dieser wurde über dem Teclu-Brenner zuerst mit kleiner, zuletzt mit voller Flamme vorgeröstet, endlich in der offenen Muffel noch 10 Minuten nachgeröstet.

Gefunden: 0,3742 gr NiO und 0,3746 gr NiO.

Nach einem zweiten Glühen in der Dauer von 10 Minuten ergab sich wieder: 0,3742 gr NiO und 0,3746 gr NiO.

Die Filtrate waren völlig frei von Nickel. Aus den Waschwässern konnten dagegen durch Schwefelwasserstoff in der Wärme noch geringe Mengen von Schwefelnickel abgeschieden werden, die im Gooch-Tiegel abgeröstet wurden. Nach dieser Fällung waren die Waschwässer nickelfrei.

Gefunden:	0,0009 gr NiO	und 0,0011 gr NiO
Dazu die Hauptmenge:	0,3742 gr NiO	und 0,3746 gr NiO
zusammen:	0,3751 gr NiO	und 0,3757 gr NiO
Reduziert auf das Normalvolumen von 10,00 cc ergibt sich:	0,3728 gr NiO	und 0,3729 gr NiO
statt	0,3730 gr NiO.	

Wiederholung. Um mich zu vergewissern dass obige Resultate nicht zufällige waren, wiederholte ich das Versuchspaar:

Ausgewogen wurden:

51,388 gr und 51,3405 gr der $^1/_6$-Normallösung,
entsprechend: 50,19 cc und 50,15 cc „ „
oder: 10,038 cc und 10,03 cc der $^1/_1$-Norm.-Nickellös.

Fällung, Filtration, Trocknen und Rösten des Schwefelnickels erfolgten ganz wie vorher.

Gefunden: 0,3734 gr NiO und 0,3742 gr NiO.

Nach nochmaligem Glühen ergab die Kontrollwägung wieder: 0,3734 gr NiO und 0,3742 gr NiO.

Die Filtrate waren auch diesmal nickelfrei; aus den Waschwässern konnten noch sehr geringe Mengen Schwefelnickel abgeschieden werden, die im Gooch-Tiegel bestimmt wurden.

Gefunden:	0,0004 gr NiO	und 0,0002 gr NiO.
Dazu die Hauptmenge:	0,3734 gr NiO	und 0,3742 gr NiO.
Zusammen also:	0,3738 gr NiO	und 0,3744 gr NiO.
Auf 10,00 cc reduziert:	0,3724 gr NiO	und 0,3733 gr NiO
statt:	0,3730 gr NiO.	

Diese Versuche beweisen, dass die Röstmethode sehr gute Resultate liefert, wenn man so verfährt, wie in der Beschreibung der beiden letzten Versuchspaare angegeben ist.

Trennung von Zink und Nickel.

Im ersten Teil dieser Untersuchungen ist gezeigt worden, dass Zink aus einer Lösung, die von Anfang freie Säure enthält bis zu $^1/_{100}$-normal, noch quantitativ durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Dieses Verhalten muss zu einer brauchbaren Trennung von Zink und Nickel zu verwerten sein, um so eher, als Schwefelnickel in einer Zinklösung Schwefelzink fällt, wie schon lange bekannt ist.

In den nächsten Versuchspaaren sollen also Zink- und Nickellösung in den verschiedensten Verhältnissen gemischt durch Schwefelwasserstoff getrennt und nach der Röstmethode bestimmt werden.

I.
Gleiche Teile Zink und Nickel.

Es sollen ausgewogen werden:

10 cc Normal-Zinklösung,

und 10 cc Normal-Nickellösung = 50 cc $^1/_5$-Normallösung.

Durch Mischen und Halbieren ergibt sich das Material für ein Versuchspaar.

Gewogen: 10,878 gr Normalzinklösung
= 10,07 cc „ „
= 0,4071 gr Zinkoxyd

Ferner: 51,585 gr $^1/_5$-Normal-Nickellösung
= 50,39 cc $^1/_5$- „ „
= 0,3756 gr Nickeloxydul.

Diese Lösungen waren gleich in Messkölbchen von 100 cc eingewogen worden. Sie wurden nun auf 100 cc aufgefüllt, gemischt und halbiert in der Weise, dass ein tariertes Messkölbchen von 50 cc aus dem zu 100 cc gefüllt und gewogen wurde;

Inhalt 51,404 gr gemischte Lösung (2.) Das nun halbvolle Kölbchen zu 100 cc wurde ebenfalls mit Inhalt gewogen. Die Tara war schon vorher bekannt.

Inhalt 50,585 gr gemischte Lösung (1). Die Gehalte an Zinkoxyd und Nickeloxydul verhalten sich in Lösung (1.) und (2.) wie

50,585 : 51,404.

Werden die oben angegebenen Zahlen für Zinkoxyd und Nickeloxydul in diesem Verhältnis aufgeteilt, so berechnen sich für Lösung 1.): 0,2019 gr ZnO
und 0,1862 gr NiO.
für Lösung 2.): 0,2052 gr ZnO
und 0,1894 gr NiO.

Jede Lösung wurde mit 10 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure versetzt und auf 100 cc verdünnt Durch einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff wurde in der Kälte Schwefelzink abgeschieden als ganz weisses Pulver. Filtration, Auswaschen, Trocknen und Rösten des Schwefelzinks geschahen nach den im ersten Teil mitgeteilten Prinzipien. Die Filtration incl. Auswaschen hatte $^1/_4$ Stunde gedauert.

Gefunden:
0,2027 gr ZnO und 0,2057 gr ZnO.
statt 0,2019 gr ZnO und 0,2052 gr ZnO.

Die Filtrate waren vollkommen klar. Sie wurden auf 50 cc eingeengt, mit 50 cc der doppeltnormalen Ammonacetatlösung versetzt und zum Kochen erhitzt, dann wurde bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem sich die feinpulverigen Niederschläge abgesetzt hatten, wurde auf den Gooch-Tiegel filtriert. Die Filtrate waren nickelfrei. Die Niederschläge wurden mit Normal-Ammonacetatlösung, die mit Schwefelwassserstoff gesättigt war, ausgewaschen, dann zuerst bei 105° und noch eine halbe Stunde bei 150° getrocknet. Zerdrücken des Schwefelnickels mit dem Glasstab, Vorrösten über dem Teclu-Brenner und Nachrösten wurden ausgeführt, wie bei den letzten Versuchen beschrieben.

Gefunden:

Hauptmenge 0,1862 gr NiO und 0,1889 gr NiO.

Aus den Waschwässern wurden durch Schwefelwasserstoff in der Wärme noch Spuren von Schwefelnickel abgeschieden, die ebenfalls im Gooch-Tiegel abgeröstet wurden.

Gefunden: 0,0002 gr NiO und 0,0002 gr NiO.
Zusammen also: 0,1864 gr NiO und 0,1891 gr NiO.
statt: 0,1862 gr NiO und 0,1894 gr NiO

II.
4 Teile Zink, ein Teil Nickel.

Je 8 cc Normalzinklösung sollen gemischt werden mit je 2 cc Normalnickellösung = 10 cc $^1/_5$-Normal-Nickellösung.

Ausgewogen: 1) 2)
8,7535 gr und 8,7038 gr Zinklösung
= 8,102 cc und 8,056 cc „
= 0,3280 gr ZnO und 0,3261 gr ZnO.
Ferner 10,2894 gr u. 10,2528 gr $^1/_5$ -Norm.-Nickellösung,
= 10,05 cc und 10,01 cc $^1/_5$ „ „
= 0,0749 gr NiO und 0,0746 gr NiO.

Die Zinklösungen wurden mit den zugehörigen Nickellösungen gemischt und auf 90 cc aufgefüllt. Dazu wurden noch 10 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure gegeben. Die Fällung, Filtration, das Trocknen und Rösten des Schwefelzinks erfolgten wie immer.

Gefunden: 0,3278 gr ZnO und 0,3262 gr ZnO,
statt: 0,3280 gr ZnO und 0,3261 gr ZnO.

Die vollkommen klaren Filtrate wurden wieder auf 50 cc eingeengt; dabei schied sich in der einen Flüssigkeit etwas Schwefelnickel aus, was später mehrfach beobachtet wurde. Trotzdem die Lösung freie Säure enthielt (beinahe $^1/_{10}$-normal), kann in der Wärme der Schwefelwasserstoff einwirken. Nachdem dann 50 cc der Doppeltnormal-Ammonacetatlösung zugefügt und zum Kochen erhitzt worden war, wurde bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die Behandlung der Niederschläge geschah wie früher. Die Filtrate waren nickelfrei; aus den Waschwässern konnten noch geringe Mengen Schwefelnickel abgeschieden werden, die für sich im Gooch-Tiegel abgeröstet wurden.

Gefunden:

Hauptmengen: 0,0746 gr NiO und 0,0744 gr NiO.
Reste: 0,0001 gr NiO und 0,0004 gr NiO.
Zusammen: 0,0747 gr NiO und 0,0748 gr NiO,
statt: 0,0749 gr NiO und 0,0746 gr NiO.

III.

Drei Teile Zink, zwei Teile Nickel.

Es sollen gemischt werden:
6 cc Normal-Zinklösung und
4 cc Normal-Nickellösung 20 cc $^1/_5$-Norm.-Nickellösung.

Es wurden ausgewogen:
6,572 gr und 6,666 gr Normalzinklösung,
= 6,083 cc und 6,170 cc „
= 0,2462 gr ZnO und 0,2498 gr ZnO.
Ferner: 20,616 gr und 20,608 gr $^1/_5$-Normal-Nickellösung
= 20,14 cc und 20,13 cc $^1/_5$- „ „
= 4,028 cc und 4,026 cc Normal-Nickellösung
= 0,1501 gr NiO und 0,1500 gr NiO.

Die ganze Trennung und Bestimmung wurde wie bei den vorigen Versuchspaaren ausgeführt:

Gefunden: 0,2458 gr ZnO und 0,2503 gr ZnO
statt: 0,2462 gr und 0,2498 gr.

Ferner:

Hauptmengen: 0,1506 gr NiO und 0,1506 gr NiO,
Reste: 0,0001 gr NiO und 0,0001 gr NiO.
Zusammen: 0,1507 gr NiO und 0,1507 gr NiO,
statt: 0,1501 gr NiO und 0,1500 gr NiO.

IV.

Zwei Teile Zink, drei Teile Nickel.

Es sollen gemischt werden:
4 cc Normal-Zinklösung und
6 cc Normal-Nickellösung = 30 cc $^1/_5$-Normal-Nickellösung.

Es wurden ausgewogen:
4,363 gr und 4,366 gr Zinklösung,
= 4,038 cc und 4,041 cc „
= 0,1634 gr ZnO und 0,1635 gr ZnO.
Ferner: 30,723 gr und 30,718 gr $^1/_5$-Normal-Nickellösung
= 30,009 cc und 30,004 cc $^1/_5$ „ „
= 6,0018 cc und 6,0008 cc Normal-Nickellösung,
= 0,2237 gr NiO und 0,2236 gr NiO.

Die Trennung und Bestimmung wurde wie vorher ausgeführt:

Gefunden: 0,1629 gr ZnO und 0,1628 gr ZnO,
statt 0,1634 gr ZnO und 0,1635 gr ZnO.
Ferner:
Hauptmengen: 0,2240 gr NiO und 0,2242 gr NiO.
Reste: 0,0002 gr NiO und ———
Zusammen: 0,2242 gr NiO und 0,2242 gr NiO,
statt 0,2237 gr NiO und 0,2236 gr NiO.

V.

Ein Teil Zink, vier Teile Nickel.

Es sollen gemischt werden:
2 cc Normal-Zinklösung und
8 cc Normal-Nickellösung = 40 cc $^1/_5$-Normal-Nickellösung.

Es wurden ausgewogen:
2,184 gr Normal-Zinklösung und 2,262 gr
= 2,021 cc „ „ und 2,093 cc
= 0,0818 gr ZnO und 0,0846 gr ZnO.
Ferner: 41,0136 gr und 41,007 gr $^1/_5$-Norm.-Nickellösung.
= 40,06 cc und 40,010 cc $^1/_5$ „ „

= 8,012 cc und 8,002 cc Normal-Nickellösung,
= 0,2986 gr NiO und 0,2985 gr NiO.

Die Trennung und Bestimmung wurde wie bei den vorhergehenden Versuchen ausgeführt.

Gefunden:	0,0820 gr ZnO	und 0,0847 gr ZnO
statt	0,0818 gr ZnO	und 0,0846 gr ZnO
Ferner:		
Hauptmengen:	0,2984 gr NiO	und 0,2969 gr NiO.
Reste:	———	und 0,0002 gr NiO,
Zusammen:	0,2984 gr NiO	und 0,2971 gr NiO
statt	0,2986 gr NiO	und 0,2985 gr NiO. *)

Bemerkungen. Nach jeder Trennung wurde das gewogene Zinkoxyd in Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde schwach alkalisch gemacht, verdünnt und mit einem Ueberschuss von farblosem Schwefelnatrium gefällt; Das Schwefel-Zink fiel stets rein weiss aus, war also nickelfrei.

Die Filtrate von der ersten Nickelfüllung waren stets nickelfrei, zuweilen auch die Waschwässer. Uebrigens wurde bei der Fällung aus den Waschwässern, wenn wirklich Nickel darin war, so wenig erhalten, (0,0001 gr NiS bis 0,0004 gr NiO), dass für viele Zwecke diese geringen Mengen vernachlässigt werden können.

Bei den nun folgenden praktischen Beispielen wird die geringe Nickelmenge nicht eigens bestimmt werden, sondern zusammen mit der Hauptmenge.

Neusilber.

Das zu analysierende Neusilber enthielt in der Hauptsache Kupfer, Zink und Nickel, daneben aber auch geringe Mengen Blei und Eisen.

Der Gang der Analyse war folgender: Die abgewogenen Stückchen wurden in kleinen, bedeckten Bechergläsern in

*) Beim Parallelversuch II wurde um 1,4 mgr NiO zu wenig gefunden. Offenbar sind zufällige mechanische Verluste die Ursache davon.

einem geringen Ueberschuss reiner, warmer Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde in einen Porzellantiegel gebracht, mit 2 cc konz. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad eingeengt, bis zum konstanten Volumen. Dann wurde auf dem Sandbad vorsichtig erhitzt, bis reichliche Mengen von Schwefelsäure verdampften; nun wurde erkalten lassen und nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen. Der deutlich sichtbare Rückstand von Bleisulfat wurde auf ein sehr kleines quantitatives Filter gebracht, zuerst mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, zuletzt mit Alkohol ausgewaschen. (Der Alkohol wurde natürlich nicht in das Filtrat gebracht).

Das im Filter befindliche Bleisulfat wurde bei 105° getrocknet, dann vorsichtig im Porzellantiegel verascht, mit einem Tropfen Salpetersäure erwärmt und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht, warauf es gewogen wurde nach dem Erkalten im Exsikkator.

Zu dem Filtrat von Bleisulfat wurde soviel 20-prozentige Salzsäure gegeben, dass die Flüssigkeit 3-fachnormal sauer war; diese wurde dann auf 80° erwärmt und bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der Niederschlag von Schwefelkupfer wurde auf ein quantitatives Papierfilter gebracht, zuerst mit $^1/_5$-Normalsalzsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war und zuletzt mit reinem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 105—120° wurde er nach Rose bestimmt.

Das Filtrat von Schwefelkupfer wurde nun zur Trockne verdampft, zuletzt unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure zur Oxydation des Eisens; auf dem Sandbad wurden auch die Reste von Schwefelsäure verjagt. Der Rückstand wurde mit 10 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure erwärmt, etwas verdünnt und filtriert, da die heisse Schwefelsäure auf Spuren von organischen Staub verkohlend gewirkt hatte. Die Lösung wurde erst mit Natronlauge, schliesslich mit Sodalösung tropfenweise unter Rühren versetzt, bis ein ganz geringer bleibender Niederschlag entstanden war, dann auf ca. 60 - 70° C erwärmt: Das Eisen fiel als basisches Sulfat aus (Herschel'sche Fällung),

wurde auf ein kleines Filter gebracht und heiss gewaschen. Die Rektifikation erfolgte derart, dass das basische Ferrisulfat in möglichst wenig Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak gefällt wurde, worauf es zur Bestimmung (als $Fe_2 O_3$) fertig war. Das kleine Filtrat von dieser Ammoniakfällung wurde mit wenigen Tropfen Schwefelsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 10 cc $^1/_{10}$-Normalschwefsäure aufgenommen und zum Hauptfiltrat (von der Herschel'schen Fällung) gefügt. Nachdem dieses auf 100 cc eingeengt worden war, war es zur Zinkfällung fertig. (Durch den Zusatz von 10 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zum Rückstand von der kleinen Ammoniakfällung war die Flüssigkeit $^1/_{100}$-normal sauer geworden.) Als der rasche Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, färbte sich die Flüssigkeit sofort etwas bräunlich und zwar bei jeder der 4 Parallel-Analysen. Es war nach den früheren Versuchen ausgeschlossen, dass in der Kälte Nickel mitgefallen sein konnte Es war auch nicht wahrscheinlich, dass Spuren von Blei in Lösung geblieben waren, Kupfer war gänzlich ausgeschlossen. Es wurde also der gelbliche Niederschlag von Schwefelzink abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Gooch-Tiegel, wie sonst abgeröstet. Das erhaltene Zinkoxyd sah vollkommen weiss aus und wurde nach der letzten Wägung in ganz reiner, verdünnter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden Krystalle von reinsten Jodkalium gegeben, worauf sofort Gelbfärbung eintrat. Als die Flüssigkeit mit Chloroform geschüttelt wurde, blieb dieses ungefärbt, während die wässerige Flüssigkeit ihre Gelbfärbung behielt. Die Vermutung, dass bei der Zinkfällung auftretende geringe Braunfärbung von Wismut herrühre, das in der stark salzsauren Lösung nicht mit dem Kupfer gefallen war, wurde dadurch also bestätigt.

Das Filtrat von der Zinkfällung wurde auf 50 cc eingeengt, mit 50 cc der doppeltnormalen Ammonacetatlösung versetzt, erwärmt auf ca. 90° und bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gefällt Die Behandlung des Niederschlags ge-

schah so, wie früher unter Trennungen I. angegeben Die Filtrate waren nickelfrei, aus den Waschwässern wurden noch geringe Mengen Schwefelnickel durch Schwefelwasserstoff in der Wärme abgeschieden und auf ein kleines quantitatives Filter gebracht. Nach dem Trocknen wurde dieses an einem Platindraht verascht und die Asche (die stets braun aussieht) zum vorgerösteten Hauptteil des Nickels in den Goochtiegel gegeben, worauf die Nachröstung in der Muffel erfolgte.

Neusilber abgewogen in gr:	0,6705		0,6850		0,6436		0,6811	
Gefunden:								
Cu_2S gr	0,5536		0,5657		0,5311		0,5622	
Cu in %		65,85		65,90		65,85		65,86
Zn O gr	0,1848		0,1884		0,1800		0,1902	
Zn in %		22,12		22,08		22,11		22,07
Ni O gr	0,0962		0,0980		0,0919		0,0975	
Ni in %		11,28		11,24		11,23		11,25
$PbSO_4$ gr	0,0036		0,0033		0,0039		0,0041	
Pb in %		0,36		0,32		0,41		0.41
Fe_2O_3 gr	0,0030		0,0028		0,0031		0,0030	
Fe in %		0,31		0,29		0,33		0,31
Summa		99,92%		99,83%		99,93%		99,90%

Nickelin.

Diese Legierung wurde noch als Beispiel gewählt, weil das Verhältniss zwischen Zink und Nickel darin ein etwas anderes ist, als im Neusilber.
Der Gang der Analyse war im Uebrigen genau derselbe.

Auch hier fiel das Schwefelzink mit einem gelblichen Stich aus; die Ursache war wie bei Neusilber, eine Spur Wismut.

Nickelin abgewogen in gr	0,6109		0,6178	
Gefunden:				
Cu_2S in gr	0,4197		0,4251	
Cu in %		**54,84**		**54,91**
NiO in gr	0,1932		0,1949	
Ni in %		**24,85**		**24,77**
ZnO in gr	0,1502		0,1516	
Zn in %		**19,72**		**19,70**
$PbSO_4$ in gr	0,0028		0,0028	
Pb in %		**0,28**		**0,28**
Fe_2O_3 in gr	0,0042		0,0038	
Fe in %		**0,48**		**0,43**
Summa:		**100,17 %**		**100,09 %**

Schlussbetrachtungen.

Aus den Resultaten des ersten Teils dieser Untersuchungen geht hervor, dass Zink aus seinen Lösungen als Sulfat bei Gegenwart von sehr wenig freier Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden kann und zwar in einer Form, die zum Filtrieren weitaus geeigneter ist, als das auf andere Art gefällte Schwefelzink.

Ferner hat sich ergeben, dass die Ueberführung des Schwefelzinks in die Wägeform Zn O durch Abrösten eine sehr einfache und genaue Methode darstellt. Talbot und nach ihm Blount und Hattensaur haben aber die Verbrennung des organischen Filters nicht umgangen, obwohl die Anwendung eines Gooch-Tiegels eine Sicherung darstellt gerade bei Zinkbestimmungen.

Im zweiten Teil hat sich gezeigt, dass die Filtrate von Schwefelnickel zwar stets nickelfrei zu erhalten sind, selten aber die Waschwässer, dass aber aus diesen das Nickel in kürzester Zeit abgeschieden und dem Hauptteil zugefügt werden kann.

Ferner hat sich ergeben, dass auch hier die Röstmethode in einfachster Weise sehr gute Resultate liefert und der elektrolytischen Bestimmung sich wohl zur Seite stellen kann.

Gerade bei dieser Methode treten auch die Vorteile der Gooch-Tiegel zu Tage. Mit sehr wenig Waschflüssigkeit lässt sich der Niederschlag rein erhalten, die Dauer des Filtrierens wird sehr abgekürzt und das lästige Veraschen kommt in Wegfall.

Es ist wohl zu vermuten, dass die Röstmethode, nach solchen Prinzipien angewandt, auch bei anderen Metallen, wie Kupfer, Mangan etc. brauchbar sein wird.

Berichtigungen nächste Seite.

Es muss heissen:

Seite 5, Zeile 2 v. u.: gefällt statt gefüllt.
„ 6, „ 6 v. u.: Fällungsmittel statt Füllungsmittel.
„ 7, „ 7 v. o.: fällt statt füllt.
„ 12, „ 12 v. o.: 1,5349 statt 1,5340.
„ 16, „ 2 v. u : gr statt gs.
„ 18, „ 10 v. o.: ^{0}C statt ^{cc}.
„ 26, „ 15 v. o.: Je statt In.
„ 37, „ 10 v. o.: an statt n.
„ 42, „ 15 v. o.: normal statt $^{1}/_{10}$normal.